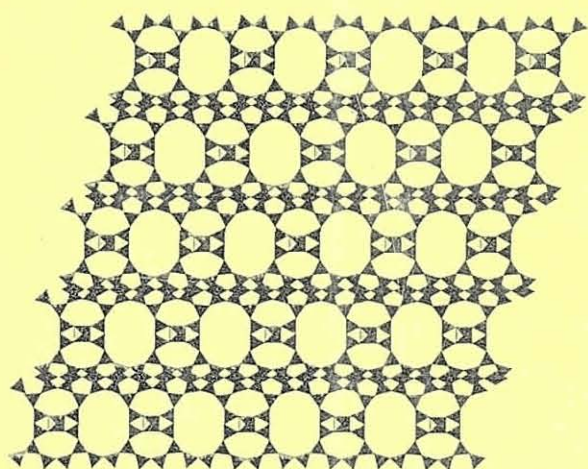


Artur Jorge de Faria Ferreira

Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos



Universidade de Aveiro

1997

Resumo

Esta tese tem como objectivos gerais a síntese, a caracterização estrutural e o estudo da actividade catalítica de titanossilicatos microporosos contendo titânio(IV) com número de coordenação superior a quatro, em geral seis.

O membro mais interessante e promissor, ao nível das possíveis aplicações industriais, desta família é o material conhecido como ETS-10 $(\text{Na,K})_2[\text{TiSi}_5\text{O}_{13}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Neste trabalho, relatam-se, em detalhe, as condições de síntese que permitem obter este sólido com elevada pureza e cristalinidade. As principais variáveis de síntese estudadas foram: a temperatura, o pH, o tempo de síntese, o conteúdo em catiões Na^+ e K^+ , as razões molares entre a água e o silício e entre o silício e o titânio, a utilização ou não de sementes, a presença do anião fluoreto e a fonte de titânio.

Uma vez que o ETS-10 é um material microcristalino, a determinação da sua estrutura não pode ser feita através das técnicas convencionais de difracção de raios-X de cristal único. Assim, este problema foi resolvido recorrendo a um leque alargado de técnicas, nomeadamente: microscopia electrónica de alta resolução, difracção de raios-X de pó e de electrões, ressonância magnética nuclear (RMN) do estado sólido e "distance least squares analysis". O ETS-10 possui uma rede ("framework") que consiste em colunas de TiO_2 , correndo em duas direcções ortogonais, rodeadas por tetraedros SiO_4 . A estrutura porosa contém anéis de 12, 7, 5 e 3 lados e encerra um sistema tridimensional de canais de poros largos cujas dimensões mínimas (ca. $5 \times 8 \text{ \AA}$) são determinadas pelas janelas dos anéis de 12 lados. A desordem estrutural deriva de defeitos, que ocorrem em planos paralelos à direcção dos canais de 12 lados, sendo possível descrever a estrutura em termos do intercrescimento de dois polimorfos ordenados, com simetrias trigonal e monoclinica. Uma vez que o ETS-10 contém octaedros TiO_6 e tetraedros SiO_4 que partilham os vértices, cada átomo de titânio da rede tem associado uma carga -2. Esta é compensada por catiões extra rede

(normalmente Na^+ e K^+). O número de cations cristalograficamente não equivalentes e a sua localizaçao nos canais do ETS-10 é objecto de discussao nesta tese.

Um conjunto de quatro outros novos titanossilicatos, denominados materiais AM-n (**A**veiro-**M**anchester) foi, também, estudado em detalhe. Dois destes sólidos, o AM-1 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o AM-4 ($\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})[\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) exibem estruturas lamelares, bidimensionais, não podendo ser considerados materiais zeolíticos. O AM-1 contém titânio pentacoordenado, o que não é comum entre os óxidos deste elemento. A estrutura do AM-4 foi particularmente difícil de resolver tendo sido necessário recorrer a métodos *ab initio*. Os outros dois titanossilicatos estudados, o AM-2 ($\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9]\cdot \text{H}_2\text{O}$) e o AM-3 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são análogos sintéticos dos minerais, muito raros, *umbite* e *penkvilksite*, respectivamente.

A actividade catalítica do ETS-10 foi estudada usando como reacções modelo a alquilação do tolueno com o metanol, o craqueamento do *n*-heptano e a desidratação do *t*-butanol. A primeira reacção foi investigada *in situ* por RMN de ^{13}C , enquanto que as duas últimas foram estudadas por cromatografia em fase gasosa. Este trabalho permite concluir que o ETS-10 não possui centros de acidez elevada. Contudo, a baixa acidez deste material torna-o um excelente catalisador para a desidratação de álcoois. Com efeito, os resultados obtidos na desidratação do *t*-butanol a isobuteno foram muito interessantes, quer ao nível da conversão (ca. 100% a 300 °C), quer ao nível da selectividade (ca. 99%).

Abstract

The aims of this thesis are the synthesis, structural characterization and the study of catalytic activity of microporous titanosilicates containing titanium(IV) with a coordination number larger than 4, usually 6.

The most prominent member of this family is a material known as ETS-10, $(\text{Na,K})_2[\text{TiSi}_5\text{O}_{13}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In this work I report in detail the synthesis conditions which afford highly pure and crystalline ETS-10. The main synthesis variables studied are: temperature, pH, synthesis time, Na^+ and K^+ content, molar ratios water/silicon and silicon/titanium, the use of seeds, the presence of fluoride and the titanium source.

Because ETS-10 is microcrystalline, its structure can not be solved by the conventional methods of structural elucidation, such as single crystal X-ray diffraction. The solution of the structure of ETS-10 required a plethora of techniques *viz.* high-resolution electron microscopy, powder X-ray and electron diffraction, solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) and distance least squares analysis. The material has a framework consisting of TiO_2 rods, which run in two orthogonal directions, surrounded by tetrahedral silicate units. The pore structure consists of 12-, 7-, 5-, and 3-membered rings and has a three-dimensional, wide-pore channel system whose minimum diameter (*ca.* $5\times 8\text{ \AA}$) is defined by the 12-membered ring apertures. The disorder arises from structural faulting along planes parallel to the direction of the 12-membered ring channels, and it is possible to describe the structure in terms of an intergrowth of two ordered polymorphs with tetragonal and monoclinic symmetry. Since ETS-10 contains corner-sharing TiO_6 octahedra and corner-sharing SiO_4 tetrahedra for every titanium atom in the framework, the associated charge is -2. This charge is compensated by cations not in the framework (usually Na^+ and K^+).

Four other titanosilicates, known as AM-n (Aveiro-Manchester) materials have also been studied in detail. Two of them, AM-1 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and AM-4

($\text{Na}_3(\text{Na,H})[\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) display layered, bidimensional, structures and can not be considered as zeolite-type materials. The former contains penta-coordinated titanium which occurs seldom in titanium oxides. The structure of AM-4 has been solved, with difficulty, by *ab initio* methods. The other two titanosilicates studied, AM-2 ($\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$) and AM-3 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) are the synthetic analogues of the rare minerals *umbite* and *penkvilksite*, respectively.

The catalytic activity of ETS-10 has been studied using as model reactions the methanol toluene alkylation, the cracking of *n*-heptane and the *t*-butanol dehydration. The first reaction has been investigated in situ by ^{13}C NMR, while the latter two reactions have been studied by gas chromatography. This work shows that ETS-10 does not possess strong acid sites. However, the low acidity of ETS-10 makes it an excellent catalyst for the dehydration of alcohols. Indeed, it catalysis the dehydration of *t*-butanol to isobutene with high yield of conversion (*ca.* 100% at 300 °C) and selectivity (*ca.* 99%).

Índice

RESUMO	III
ABSTRACT	V
INTRODUÇÃO	XI

Capítulo I - Introdução: zeólitos e peneiros moleculares

1. INTRODUÇÃO	3
2. ZEÓLITOS E PENEIROS MOLECULARES	6
2.1 Zeólitos	7
2.2 Peneiros moleculares	8
3. ESTRUTURA DOS ZEÓLITOS	9
3.1 Silicatos	9
3.2 Redes tridimensionais	11
3.2.1 Unidades Secundárias de Construção	12
3.2.2 Anéis, Poros e Canais	13
3.2.3 Cadeias e ligações em folhas	17
3.3 Regra de Loewenstein	18
3.4 Nomenclatura	19
4. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITOS	23
4.1 Etapas de cristalização	25
4.1.1 Sobressaturação	25
4.1.2 Nucleação	26
4.1.3 Crescimento de cristais	26
4.2 Influência da composição	27
4.2.1 Fontes utilizadas	27
4.2.1.1 Silício	28
4.2.1.2 Alumínio	29
4.2.2 Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
4.2.3 Alcalinidade	31
4.2.4 Agentes estruturantes	33
4.2.4.1 Cátions	34
4.2.4.2 Moléculas	35
4.2.4.3 Pares iônicos	35
4.3 Influência da temperatura	35
4.4 Influência do tempo de síntese	36
4.5 Influência das sementes	36

4.6 Modificações pós-síntese	36
5. PENEIROS MOLECULARES	37
5.1 Introdução	37
5.2 Peneiros moleculares de óxidos inorgânicos com diversas geometrias de coordenação	39
5.3 Titanossilicatos	41
6. BIBLIOGRAFIA	45

Capítulo II - Técnicas de caracterização

1. INTRODUÇÃO	53
2. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X	54
2.1. Produção de raios-X	54
2.2. Lei de Bragg	54
2.3. Cristais	56
2.3.1. Redes de Bravais	56
2.3.2. Elementos de simetria, classes de cristais, e grupos espaciais	57
2.3.3. Índices de Miller	58
2.4. Factores de estrutura F_{hkl} e intensidades I_{hkl}	60
2.5. Difracção de raios-X de pós	61
2.6. Condições experimentais	62
3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	63
3.1. Interacções feixe de electrões - amostra	64
3.2. TEM e HREM	67
3.3. SEM	69
3.4. Condições experimentais	70
4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO	72
4.1. Spin nuclear e momento angular de spin nuclear	72
4.2. Momento magnético nuclear	75
4.3. Transições de spin nuclear	76
4.4. Experiência típica de RMN	78
4.5. Interacções nucleares no estado sólido	80
4.6. Técnicas de RMN de estado sólido	82
4.6.1. Rotação segundo o ângulo mágico	83
4.6.2. Polarização cruzada	84
4.7. Condições experimentais	86
5. BIBLIOGRAFIA	86

Capítulo III - Síntese hidrotérmica do ETS-10

1. INTRODUÇÃO	93
1.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	95
1.2 Síntese com anatase	98
2. INFLUÊNCIA DO IÃO FLUORETO	101
2.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	101
2.2 Síntese com anatase	103

3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	105
3.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	105
3.2 Síntese com anatase	110
4. INFLUÊNCIA DO pH	114
4.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	114
4.2 Síntese com anatase	117
5. INFLUÊNCIA DOS CATIONES SÓDIO E POTÁSSIO	120
5.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	120
5.2 Síntese com anatase	123
6. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR H_2O/Si	127
6.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	127
6.2 Síntese com anatase	129
7. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Si/Ti	131
7.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	131
7.2 Síntese com anatase	132
8. INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE SEMENTES	134
8.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	134
8.2 Síntese com anatase	135
9. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SÍNTESE	136
9.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	136
9.2 Síntese com anatase	141
10. CONCLUSÕES	146
11. BIBLIOGRAFIA	149

Capítulo IV - Caracterização estrutural do ETS-10

1. INTRODUÇÃO	153
2. CARACTERIZAÇÃO DO ETS-10	155
2.1. Análise química	155
2.2. Difrração de raios-X de pós	155
2.3. Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e de 1H	156
2.4. Microscopia electrónica de varrimento	157
2.5. Microscopia electrónica de alta resolução	157
2.6. Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento	159
2.7. Adsorção	160
3. ESTRUTURA DO ETS-10	162
3.1. Passos para a solução da estrutura do ETS-10	162
3.2. Estrutura do ETS-10, polimorfo A e B	170
3.3. Desordem e defeitos estruturais do ETS-10	172
3.4. Outros dados estruturais	174
3.4.1. Estrutura das unidades TiO_6	175
3.4.2. Localização dos cationes	176
4. CONCLUSÕES	179
5. BIBLIOGRAFIA	181

Capítulo V - Síntese e caracterização de titanossilicatos AM-n

1. INTRODUÇÃO	185
2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-1	187
2.1 Síntese hidrotérmica do AM-1	187
2.2 Caracterização do AM-1	188
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-2	197
3.1 Síntese hidrotérmica do AM-2	197
3.2 Caracterização do AM-2	197
4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-3	207
4.1 Síntese hidrotérmica do AM-3	207
4.2 Caracterização do AM-3	207
5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-4	218
5.1 Síntese hidrotérmica do AM-4	218
5.2 Caracterização do AM-4	219
5.3 Resolução da estrutura	223
5.4 Descrição da estrutura	226
6. CONCLUSÕES	229
7. BIBLIOGRAFIA	230

Capítulo VI - Catálise Heterogénea com o ETS-10

1. INTRODUÇÃO	235
2. ALQUILAÇÃO DO TOLUENO COM METANOL	239
2.1. Introdução	239
2.2. Parte experimental	240
2.2.1. Preparação das amostras	240
2.2.2. Catálise	240
2.3. Resultados obtidos	242
3. CRAQUEAMENTO DO <i>n</i> -HEPTANO	248
4. DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS	250
5. CONCLUSÕES	253
6. BIBLIOGRAFIA	255

Conclusões Finais

CONCLUSÕES FINAIS	259
-------------------	-----

Introdução

"The more than two hundred papers that have appeared in 1996 in a relatively narrow field clearly show that something is happening in the area of titanosilicates, which are used as heterogeneous oxidation catalysts. Particularly important are those molecular titanosilicate compounds which have a zeolite-type structure and those precursors that serve as model substances."

*R. Murugavel, H. W. Roesky**

A imposição de regras mais estritas quanto a níveis de poluição, bem como uma melhor utilização das matérias primas existentes, tem exigido a procura contínua de novos materiais, entre os quais peneiros moleculares. Estes são largamente utilizados na indústria como catalisadores, adsorventes e materiais de permuta iónica.

Nesta tese descrevem-se a síntese, a caracterização estrutural e os estudos de actividade catalítica de titanossilicatos microporosos, em que o titânio têm um número de coordenação superior a quatro, trabalho que foi efectuado entre Setembro de 1992 e Julho de 1997 no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

No Capítulo I da tese apresenta-se uma revisão crítica da bibliografia sobre zeólitos e peneiros moleculares, na qual se sumariam as características estruturais mais importantes e condições de síntese destes materiais.

No Capítulo II discutem-se, brevemente, os princípios teóricos das principais técnicas de caracterização utilizadas na realização deste trabalho: difracção de raios-X de pó; microscopias electrónicas de transmissão, de alta resolução e de varrimento; e ressonância magnética nuclear do estado sólido.

* in *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **36**, 424 (1997).

No Capítulo III descrevem-se os estudos efectuados sobre a síntese do ETS-10 com o objectivo de otimizar os seus parâmetros. Para cada fonte de titânio utilizada neste trabalho, cloreto de titânio (III) (em solução aquosa de ácido clorídrico) e anatase (óxido de titânio (IV)), estudou-se a influência do anião fluoreto, da temperatura, do pH, dos cationes sódio e potássio, das razões molares entre a água e o silício e entre o silício e o titânio, e da utilização ou não de sementes. Também se apresenta o estudo da síntese em função do tempo. A fonte de silício utilizada foi uma solução aquosa de silicato de sódio.

No Capítulo IV discute-se a resolução da estrutura do ETS-10, lograda através da combinação de várias técnicas instrumentais, particularmente a microscopia electrónica de alta resolução, a difracção de electrões e de raios-X de pós, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do estado sólido, e "distance least squares analysis".

No Capítulo V descreve-se a síntese e a caracterização estrutural de quatro novos titanossilicatos, dois dos quais, AM-1 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e AM-4 ($\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), exibem uma estrutura lamelar, bidimensional. Os outros materiais, AM-2 ($\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9]\cdot 1\text{H}_2\text{O}$) e AM-3 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são análogos sintéticos, respectivamente, dos minerais *umbite* e *penkvilksite*,

Finalmente, no Capítulo VI relatam-se os estudos de catálise por ETS-10 nos seguintes processos: alquilação do tolueno com metanol, estudada *in situ* por RMN de ^{13}C ; craqueamento do *n*-heptano e desidratação do *t*-butanol a isobuteno estudados *in situ* por cromatografia gasosa.

A tese termina com a apresentação das principais conclusões dos trabalhos descritos, enunciando, ainda, algumas possíveis áreas de investigação futura.

Capítulo I

Introdução:

*Zeólitos e
Peneiros Moleculares*

Índice do Capítulo I

1. INTRODUÇÃO	3
2. ZEÓLITOS E PENEIROS MOLECULARES	6
2.1 Zeólitos	7
2.2 Peneiros moleculares	8
3. ESTRUTURA DOS ZEÓLITOS	9
3.1 Silicatos	9
3.2 Redes tridimensionais	11
3.2.1 Unidades Secundárias de Construção	12
3.2.2 Anéis, Poros e Canais	13
3.2.3 Cadeias e ligações em folhas	17
3.3 Regra de Loewenstein	18
3.4 Nomenclatura	19
4. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITOS	23
4.1 Etapas de cristalização	25
4.1.1 Sobressaturação	25
4.1.2 Nucleação	26
4.1.3 Crescimento de cristais	26
4.2 Influência da composição	27
4.2.1 Fontes utilizadas	27
4.2.1.1 Silício	28
4.2.1.2 Alumínio	29
4.2.2 Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
4.2.3 Alcalinidade	31
4.2.4 Agentes estruturantes	33
4.2.4.1 Cátions	34
4.2.4.2 Moléculas	35
4.2.4.3 Pares iônicos	35
4.3 Influência da temperatura	35
4.4 Influência do tempo de síntese	36
4.5 Influência das sementes	36
4.6 Modificações pós-síntese	36
5. PENEIROS MOLECULARES	37
5.1 Introdução	37
5.2 Peneiros moleculares de óxidos inorgânicos com diversas geometrias de coordenação	39
5.3 Titanossilicatos	41
6. BIBLIOGRAFIA	45

Índice do Capítulo I

1. INTRODUÇÃO	3
2. ZEÓLITOS E PENEIROS MOLECULARES	6
2.1 Zeólitos	7
2.2 Peneiros moleculares	8
3. ESTRUTURA DOS ZEÓLITOS	9
3.1 Silicatos	9
3.2 Redes tridimensionais	11
3.2.1 Unidades Secundárias de Construção	12
3.2.2 Anéis, Poros e Canais	13
3.2.3 Cadeias e ligações em folhas	17
3.3 Regra de Loewenstein	18
3.4 Nomenclatura	19
4. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITOS	23
4.1 Etapas de cristalização	25
4.1.1 Sobressaturação	25
4.1.2 Nucleação	26
4.1.3 Crescimento de cristais	26
4.2 Influência da composição	27
4.2.1 Fontes utilizadas	27
4.2.1.1 Silício	28
4.2.1.2 Alumínio	29
4.2.2 Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
4.2.3 Alcalinidade	31
4.2.4 Agentes estruturantes	33
4.2.4.1 Catiões	34
4.2.4.2 Moléculas	35
4.2.4.3 Pares iônicos	35
4.3 Influência da temperatura	35
4.4 Influência do tempo de síntese	36
4.5 Influência das sementes	36
4.6 Modificações pós-síntese	36
5. PENEIROS MOLECULARES	37
5.1 Introdução	37
5.2 Peneiros moleculares de óxidos inorgânicos com diversas geometrias de coordenação	39
5.3 Titanossilicatos	41
6. BIBLIOGRAFIA	45

1. Introdução

Os sólidos inorgânicos com estruturas cristalinas e microporosas como os zeólitos e os peneiros moleculares têm uma importância e um potencial tecnológico enorme como catalisadores com selectividade de forma, adsorventes e materiais para permuta iónica [1-4]. A procura de catalisadores mais activos, mais selectivos e menos poluentes tem levado a um grande desenvolvimento de novos materiais e à descoberta de novas estruturas cristalinas microporosas.

O primeiro zeólito natural, *stilbite*, foi descoberto em 1756 pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt quando, ao aquecer um silicato desconhecido, observou vapor de água a sair do mineral [5]. Este resultado levou-o a denominar os minerais que se comportavam desta forma, como zeólitos, termo que deriva do grego "zeo" - ferver, e "lithos" - pedra. Os zeólitos formam uma ampla família de aluminossilicatos cristalinos microporosos. Desde então já se descobriram cerca de 40 zeólitos naturais [6].

A descoberta de propriedades de permuta iónica reversível nos zeólitos foi feita em 1858 para os zeólitos *chabazite* e *natrolite* [7]. Actualmente existem diversos tipos de aplicações comerciais que exploram estas características, como por exemplo: no tratamento de águas residuais radioactivas, na purificação de água, na agricultura e horticultura e em detergentes com baixo conteúdo em fosfatos. A produção mundial de zeólito A para detergentes é superior a 250 000 toneladas/ano.

A adsorção selectiva de moléculas com diâmetros cinéticos inferiores a 5 Å pelo zeólito *chabazite* deu origem ao conceito de peneiro molecular, introduzido por J. W. McBain em 1932 [8]. A primeira experiência, com sucesso, de separação de gases utilizando um zeólito desidratado (*chabazite*) como peneiro molecular foi realizada por Barrer em 1945 [9]. A produção de zeólitos em grande escala, em 1954, para uso como adsorventes, com o fim de separação e purificação de gases, iniciou a tecnologia de peneiros moleculares.

As primeiras tentativas de síntese de zeólitos centraram-se na simulação das condições geológicas em que se formam os zeólitos naturais, as quais envolvem altas temperaturas (superiores a 200 °C) e pressões (superiores a 100 bar), e reportam-se a meados do século dezanove [1]. A síntese hidrotérmica foi desenvolvida nos inícios dos anos quarenta por Milton e colaboradores, na empresa Union Carbide, utilizando geles constituídos por aluminossilicatos de metais alcalinos a baixas temperaturas, inferiores a 100 °C, e pressões (autogeradas), dando início ao estudo sistemático da síntese de zeólitos. O primeiro zeólito sem análogo natural foi sintetizado por Barrer [10]. Desde então já foram sintetizados centenas de zeólitos, com e sem contrapartida natural, que podem ser agrupados, conforme a sua topologia de rede, em cerca de 75 famílias [11].

A actividade catalítica dos zeólitos foi pela primeira vez referida em 1960 por J. A. Rabo et al. [12] e por P. B. Weisz e V. J. Frillete. [13]. Nesses artigos, são apresentadas as reacções de isomerização e de craqueamento de parafinas que ocorrem nas cavidades intracristalinas do zeólito X e Y, bem como a propriedade de selectividade de forma que ocorre no peneiro molecular CaA, propriedade esta que foi também demonstrada nos artigos subsequentes de Frillete et al. [14] e Weisz et al. [15]. Devido à enorme importância tecnológica destas reacções no campo da indústria petrolífera, as potenciais aplicações destes zeólitos levaram à explosão da investigação pura e aplicada neste campo da ciência. A primeira aplicação industrial da actividade catalítica dos zeólitos foi a utilização em 1962 do zeólito Y na indústria petrolífera pela Mobil no craqueamento catalítico, substituindo com grande êxito as sílica-aluminas amorfas até então utilizadas. Actualmente, praticamente toda a gasolina e gasóleo que são consumidos passam, em pelo menos uma das etapas da sua produção, pelo interior das cavidades dos zeólitos.

Durante a década de oitenta, Flanigen et al. desenvolveram na companhia Union Carbide processos de síntese para novos tipos de materiais microporosos: aluminofosfatos [16] (AlPO_4 's), silicoaluminofosfatos [17] (SAPO's) e metalaluminofosfatos [18] (MeAPO's), em que, tal como nos zeólitos, os elementos se encontram coordenados tetraedricamente, embora em certas

condições de hidratação o alumínio se encontre pentacoordenado e hexacoordenado com moléculas de água que residem nas cavidades. Alguns destes peneiros moleculares possuem estruturas de rede isotopológicas das dos zeólitos. Por exemplo: o SAPO-37 tem a mesma topologia do zeólito Y [19].

A procura de peneiros moleculares com tamanhos de poros superiores aos dos do zeólito Y (anéis de doze lados) levou à descoberta de novos materiais com anéis de catorze, $\text{AlPO}_4\text{-8}$ [20]; dezoito, VPI-5 [21]; e vinte lados, Cloverite [22] (dimensão da abertura dos poros de 13.2 Å). Em 1992, investigadores da Mobil Oil Corporation sintetizaram uma nova classe de materiais inorgânicos mesoporosos denominados MCM-41 [23]. Estes materiais, constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (tal como os zeólitos), possuem canais unidimensionais em que a dimensão da abertura dos poros vai de 15 a 100 Å, dependendo das condições de síntese.

Recentemente, tem havido um grande esforço no sentido de sintetizar novas estruturas microporosas em que os átomos de rede adoptem diferentes coordenações. Exemplos disso são os titanossilicatos microporosos ETS-4 [24, 25] e ETS-10 [26-28] (Engelhard Titanosilicate), molibdofosfatos (MoPO's) [29] e óxidos de manganésio (OMS-1) [30]. Tanto os titanossilicatos como os molibdofosfatos possuem átomos de rede em coordenação octaédrica (titânio e molibdénio respectivamente) e em coordenação tetraédrica (silício e fósforo), com os átomos incorporados estequiometricamente e não como dopantes. O OMS-1 só tem átomos em coordenação octaédrica.

2. Zeólitos e Peneiros Moleculares

Com o aparecimento de peneiros moleculares que contêm nas suas redes cristalinas outros elementos para além de, ou em substituição de, alumínio e de silício, os termos zeólito e peneiro molecular têm sido utilizados de uma forma inconsistente para uma gama alargada de materiais que exibem propriedades de permuta iónica e/ou de adsorção. Actualmente estes materiais incluem entre outros os silicatos, titanossilicatos, zeólitos, metalossilicatos, aluminofosfatos, metaloaluminatos e molibdofosfatos. As diferentes classes de peneiros moleculares são classificadas segundo o diagrama da figura 2.1 proposto por R. Szostak [3]. Esta classificação foi efectuada com base na composição química dos materiais e não no seu tipo de estrutura (como já foi referido, alguns destes materiais possuem estruturas isotopológicas). Segundo este esquema, todos os materiais aí representados são peneiros moleculares (a sua rede cristalina consegue separar componentes de uma mistura com base nas suas dimensões e formas), mas só os aluminossilicatos devem ser chamados zeólitos.

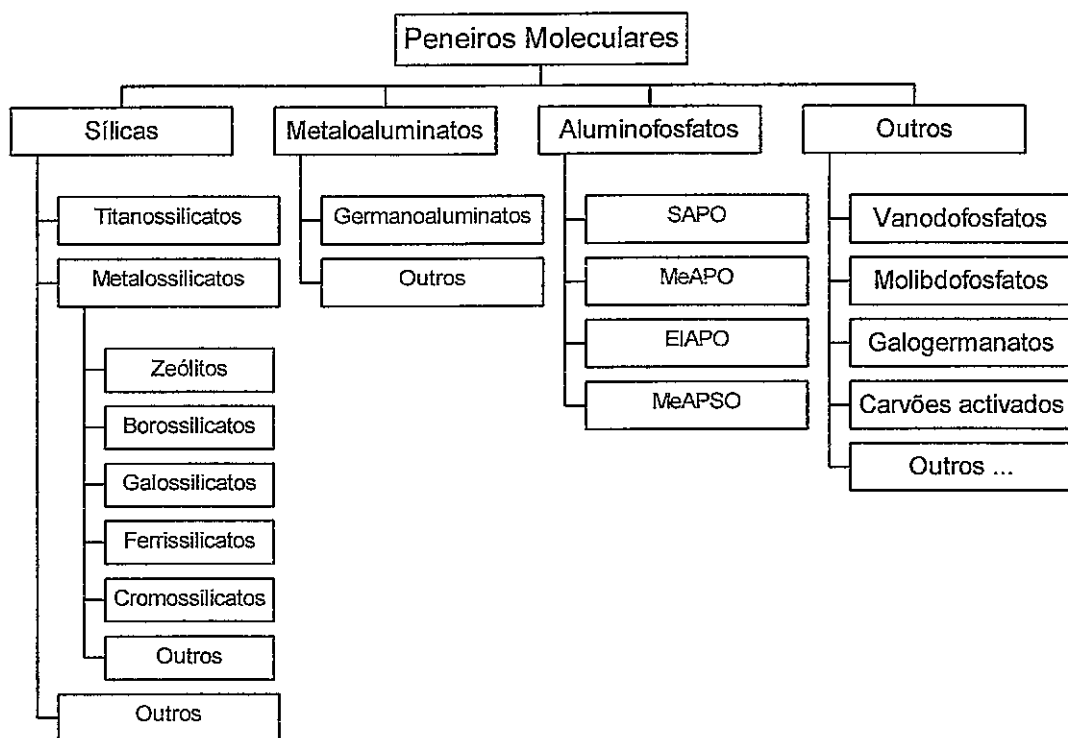


Figura I.1: Peneiros Moleculares (adaptado de [3])

2.1 Zeólitos

Os zeólitos são, pois, aluminossilicatos cristalinos e microporosos, com estruturas formadas por redes tridimensionais constituídas por tetraedros TO_4 , (T é um ião Si^{4+} ou Al^{3+}) ligados entre si pelos vértices. Cada átomo de oxigénio é compartilhado por dois tetraedros adjacentes, o que implica uma razão de dois entre o número de oxigénios e o número de átomos T. Assim, cada átomo T situado no centro do tetraedro está ligado a quatro átomos de oxigénio e este a dois átomos T. A designação (4;2) específica este tipo de conexão e fornece uma distinção matemática clara entre esta e outros tipos de redes de aluminossilicatos em que o oxigénio está ligado a um ou a três átomos T, ou em que o Si e/ou o Al têm cinco ou seis átomos de oxigénio na sua vizinhança [31]. O número de tetraedros de AlO_4^- na estrutura determina a carga da rede, que é compensada por catiões que ocupam posições extra-rede. De uma forma simples os zeólitos podem ser representados pela fórmula empírica:



Sendo M um catião de valência n, geralmente do grupo I ou II, embora outros iões metálicos, não metálicos, e orgânicos também possam ser utilizados para compensar a carga da rede. Estes catiões estão presentes aquando da síntese ou são inseridos por métodos de permuta iónica pós-síntese. O valor de x é superior ou igual a dois, porque o Al^{3+} não ocupa locais em tetraedros adjacentes (ver regra de Loewenstein, pag. 18). Estas redes cristalinas possuem cavidades e canais de dimensões bem determinadas, contrariamente ao que se passa nos carvões activados. Dependendo da estrutura, a abertura dos poros vai de 3 a 8 Å. As moléculas de água presentes estão situadas nestes canais e cavidades, assim como os catiões que neutralizam a carga negativa da rede. Os catiões típicos em zeólitos naturais são os de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), os alcalino terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) e H_3O^+ . Os zeólitos sintéticos para além destes catiões também podem conter outros catiões inorgânicos (La^{3+} , Cu^{2+} , e outros catiões de metais nobres ou de terras raras), orgânicos (catiões de amónio quaternário ou outros) e NH_4^+ .

Com o advento da descoberta de peneiros moleculares com conteúdo elevado em silício (no caso do ZSM-5 a silicalite) conclui-se que o alumínio não é um

componente essencial para a formação de estruturas microporosas. Nestes materiais com alto teor em silício é estatisticamente possível existirem células unitárias sem alumínio, o que coloca o problema de definir este tipo de materiais como zeólitos. Nesta tese, segue-se a proposta de R. Szostak [3] e convencionase que um aluminossilicato é um zeólito se, para além das condições anteriores, ele possuir, em, média pelo menos um alumínio por célula unitária. Esta convenção também será aplicada para os casos em que existam na rede dos zeólitos quantidades vestigiais (menores do que um átomo por célula unitária) de outros elementos como o gálio, titânio, boro, ferro, etc.

2.2 Peneiros moleculares

Os peneiros moleculares são sólidos cristalinos e microporosos, estruturalmente constituídos por uma rede tridimensional constituída por uma mistura de unidades que podem ser tetraédricas (por exemplo SiO_4 , AlO_4 , PO_4 , GaO_4 , TiO_4), octaédricas (TiO_6 [32], MoO_6 [29], MnO_6 [30], BiS_6 [33], VO_6 [34]), bipirâmide trigonal (AlO_5 [35]) ou pirâmide de base quadrada (VO_5 [36]).

Enquanto que a rede cristalina dos zeólitos é aniônica, a dos peneiros moleculares pode não possuir carga. No caso dos AlPO_4 's a rede não possui carga, pois é constituída por tetraedros de AlO_4^- e de PO_4^+ na proporção de 1:1. Os AlPO_4 's não têm capacidade de permuta iônica mas exibem alguma capacidade de adsorção de água devido à natureza polar das ligações Al-O-P. Os peneiros moleculares constituídos só por tetraedros de SiO_4 , como a silicalite, também não possuem carga na sua estrutura e, tal como nos AlPO_4 's, não têm capacidade de permuta iônica mas, contrariamente a estes, são hidrofóbicos. No caso dos titanossilicatos em estudo, eles são constituídos por tetraedros de SiO_4 e octaedros de TiO_6^{2-} o que implica uma carga negativa da rede, apresentando estes materiais propriedades hidrofílicas e de permuta iônica.

3. Estrutura dos zeólitos

Devido à sua enorme importância industrial os zeólitos e os AlPO_4 's são os peneiros moleculares mais estudados até à data e por isso apresenta-se aqui uma revisão sobre a sua estrutura. Esta revisão também tem interesse uma vez que muitas das ideias aplicadas aos zeólitos podem igualmente ser aplicadas aos restantes peneiros moleculares. Para detalhes mais pormenorizados sobre este tema existem diversas obras importantes entre as quais as patrocinadas pela Comissão de Estruturas da Associação Internacional de Zeólitos (IZA-International Zeolites Association) - "Atlas of Zeolite Structure Types" [11], "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites" [37] e "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites" [38] - os livros "Zeolite Molecular Sieves" de D. W. Breck [1] e "Molecular Sieves - Principle of Synthesis and Identification" de R. Szostak [3] e o excelente artigo de J. V. Smith "Topochemistry of Zeolites and Related Material. 1. Topology and Geometry" [31].

3.1 Silicatos

Desde a descoberta das primeiras estruturas cristalinas de silicatos, diversas tentativas foram efectuadas para as agruparem ou classificarem com base em diferentes elementos estruturais. A unidade primária dos silicatos é o tetraedro SiO_4 (Figura 1.2). A complexidade das estruturas dos silicatos deve-se à possibilidade de ligar o tetraedro de SiO_4 de muitas formas diferentes, e também devido à possibilidade de substituição do ião Si^{4+} por outros iões, como por exemplo o Al^{3+} . Dependendo do número de vértices compartilhados do tetraedro de SiO_4 (0, 1, 2, 3 ou 4) com outros tetraedros, vários tipos de silicatos são obtidos (ilhas, cadeias individuais ou duplas, anéis, folhas ou redes tridimensionais), Figura 1.3. Uma variedade de catiões, a maior parte dos quais de metais alcalinos, alcalino terrosos ou metais de transição, é encontrada nestes silicatos para compensar a carga da estrutura do silicato. A substituição nos

silicatos de Si^{4+} por Al^{3+} , tem o efeito de aumentar a carga negativa da rede, a qual é compensada por cargas positivas adicionais. Estes factores são responsáveis pelas inúmeras estruturas de silicatos.

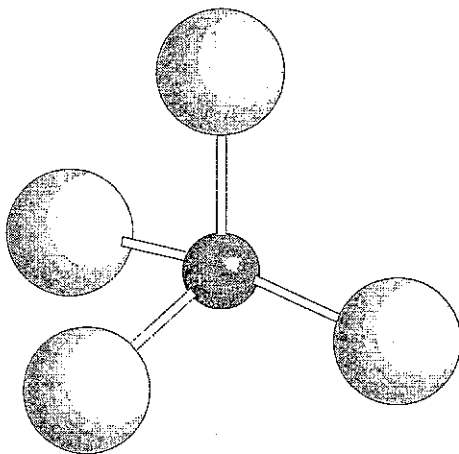


Figura I.2: Tetraedro de SiO_4 ou de TO_4 (Al, Ga, Fe ...).

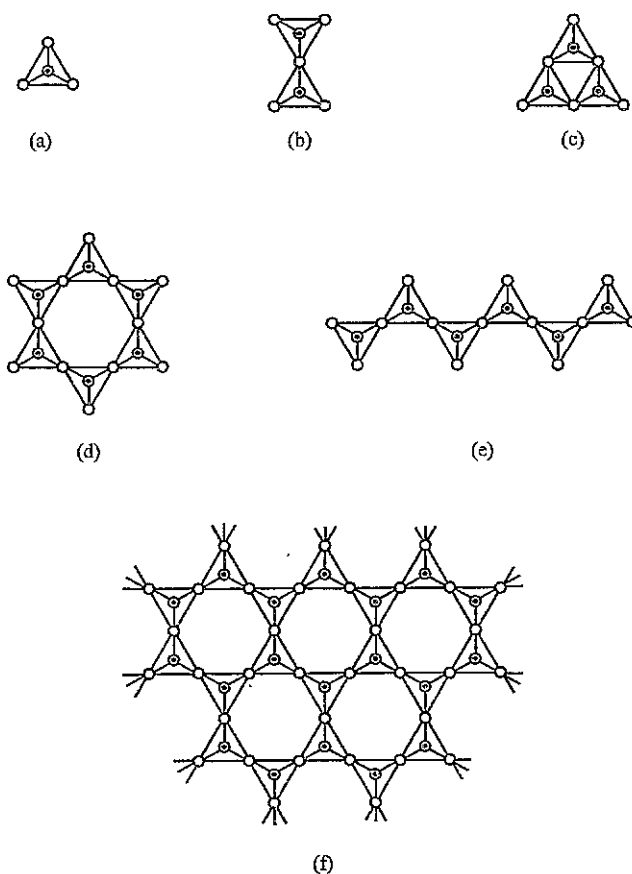


Figura I.3: Aníons nas estruturas de silicatos: (a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$; (b) $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; (c) $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; (d) $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$; (e) cadeia de $([\text{SiO}_3]^{2-})_n$; e (f) camada de $([\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-})_n$

Nos ortossilicatos os tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ não compartilham vértices entre si. Os tetraedros isolados são mantidos juntos por cátions como Mg^{2+} , Fe^{2+} ou por Zr^{4+} (o qual tem coordenação 8). Estruturas em ilha são também obtidas quando dois tetraedros de SiO_4 partilham um oxigénio comum, dando origem à unidade $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, como nos pirossilicatos. Quando dois oxigénios de cada tetraedro de SiO_4 são compartilhados com outros tetraedros podem-se formar anéis e cadeias aniónicas. Três tetraedros de SiO_4 podem formar um anião em anel $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, como na *benitoite* ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$); seis tetraedros de SiO_4 podem formar um anião em anel hexagonal $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, o qual ocorre na "*beryl*" ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Cadeias aniónicas lineares singulares $([\text{SiO}_3]^{2-})_n$ são encontradas nas piroxenas. Quando tetraedros de SiO_4 alternados compartilham dois e três vértices, em média $2\frac{1}{2}$ oxigénios são compartilhados, resultando em aniões de $([\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-})_n$ presentes nas anfíbulas. Quando são compartilhados três vértices de cada tetraedro de SiO_4 , é formada uma estrutura de folha bidimensional com a fórmula $([\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-})_n$. As argilas minerais pertencem à família dos filossilicatos que contêm folhas tetraédricas contínuas de composição T_2O_5 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{etc.}$). As folhas de tetraedros estão ligadas na estrutura unitária a folhas de octaedros e a grupos de cátions coordenados (ou individuais). Existem estruturas em que as camadas não são neutras e o balanço de cargas é mantido por cátions que se encontram entre as camadas. Se forem compartilhados todos os quatro vértices do tetraedro de SiO_4 obtêm-se redes tridimensionais. As diferentes formas de óxido de silício (cristobalite e quartzo) são exemplos típicos. Feldspatos são gerados quando parte do Si^{4+} é substituído por Al^{3+} e efectuado o balanço de cargas através da colocação de cátions em posições intersticiais. Os exemplos são a albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e a ortoclase (KAlSi_3O_8). Estes materiais são demasiado densos para serem considerados zeólitos. Se a rede cristalina for relativamente aberta e ocupada por Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , são obtidos zeólitos e ultramarinos.

3.2 Redes tridimensionais

As redes tridimensionais (3D) dos zeólitos podem ser decompostas em subunidades como anéis e janelas, unidades secundárias de construção (SBU - secondary building units), cavidades poliédricas, cadeias, folhas bidimensionais

(2D), sistemas de canais e superfícies internas. Estas subunidades são úteis por diversas razões:

- Qualquer subunidade é um candidato potencial para a síntese durante a fase de crescimento de um peneiro molecular;
- As cavidades e canais podem ser hospedeiros de espécies encapsuladas, as quais até podem funcionar como agentes estruturantes (“template”) durante a síntese;
- O sistema de canais e de janelas colocam um limite superior para a absorção de moléculas;
- Cada anel e superfície interna fornece locais para a ligação de catiões permutáveis aos oxigénios da rede;
- Cada subunidade pode ser estudada de forma a determinar caminhos possíveis a seguir para a síntese de novas redes;
- Algumas das subunidades são úteis em termos de classificação.

Embora a rede tridimensional de um zeólito possa ser descrita por estas subunidades a sua definição completa consiste na descrição das dimensões da célula unitária, das simetrias do grupo espacial, e das coordenadas atómicas dos elementos que a constituem. Só uma pequena parte dos zeólitos sintetizados até à data tem a sua estrutura completamente determinada. Este senão não tem impedido a sua exploração e utilização em processos químicos e físicos.

3.2.1 Unidades Secundárias de Construção

A unidade fundamental na estrutura dos zeólitos são os átomos T (Si^{4+} ou Al^{3+}) ligados tetraedricamente a quatro oxigénios. O comprimento das ligações (Si, Al)-O nos zeólitos situa-se no intervalo de 1.58-1.78 Å; a maioria dos ângulos O-(Si, Al)-O situa-se na vizinhança do ângulo tetraédrico ($109.46^\circ \pm 5^\circ$), e os ângulos (Si, Al)-O-(Si, Al) entre 130° e 160° . Em consequência, todos as arestas dos tetraedros TO_4 medem cerca de 3.1 Å. Estes átomos T podem ser agrupados para formarem as Unidades Secundárias de Construção (Secondary Building Units - SBU), Meyer et al. [39]. As SBU, que podem conter até 16 átomos T (Figura I.4), foram propostas inicialmente de forma a que a rede de um zeólito fosse constituída com só uma das SBU. Actualmente, algumas redes de zeólitos podem ser descritas por mais do que uma SBU. Estas SBU podem ser certos

precursores encontrados na fase líquida da mistura reaccional a partir dos quais cresce o zeólito. Deve-se ter em conta que as SBU são aquirais. Uma célula unitária contém sempre um número inteiro de SBU. Em alguns casos, a estrutura de alguns zeólitos só pode ser descrita pela combinação de SBU.

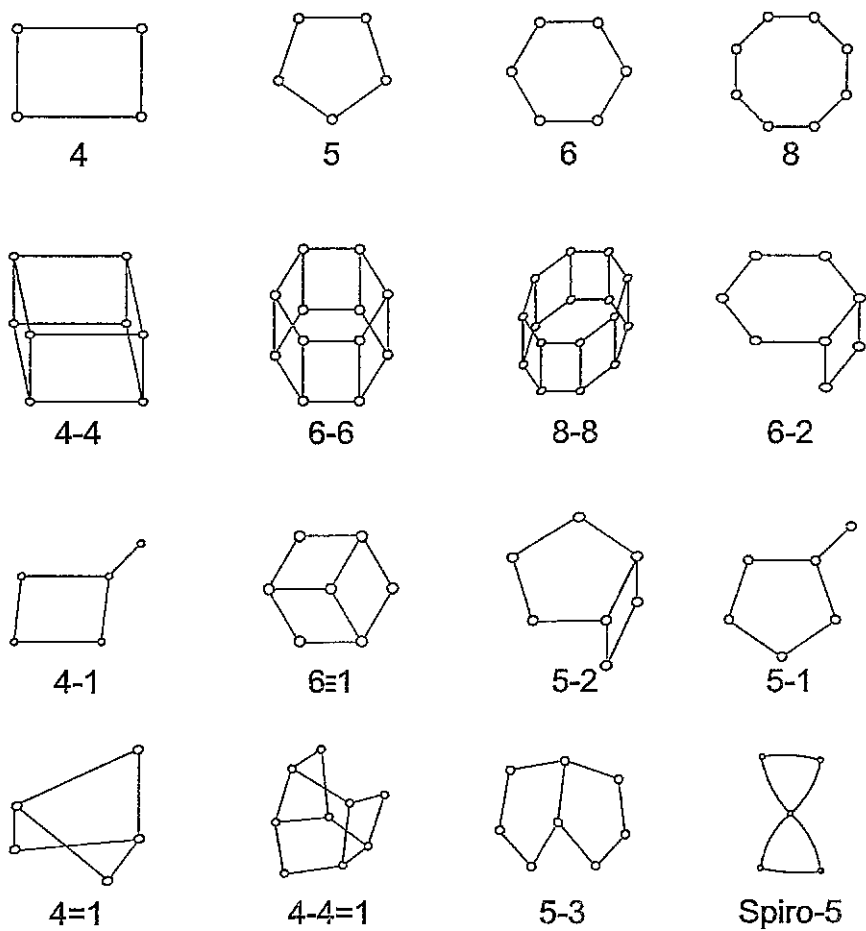


Figura I.4: Unidades secundárias de construção (SBU).

Para além destas unidades secundárias de construção aparecem na literatura referências a cavidades poliédricas como unidades constituintes dos zeólitos, que não são mais do que combinações das SBU. Um exemplo dessas cavidades é a cavidade sodalite, também conhecida por cavidade β .

3.2.2 Anéis, Poros e Canais

As propriedades únicas dos zeólitos advêm da uniformidade dos tamanhos dos seus poros e de as dimensões das suas aberturas (janelas) serem da ordem de grandeza das de pequenas moléculas (ver Figura I.5). Esta última característica

permite aos peneiros moleculares reconhecer, discriminar e organizar moléculas com uma precisão que pode ser inferior a 1 \AA [6]. Para muitas aplicações o conhecimento das dimensões das janelas e o tipo de canais que constituem um zeólito é suficiente para a sua utilização.

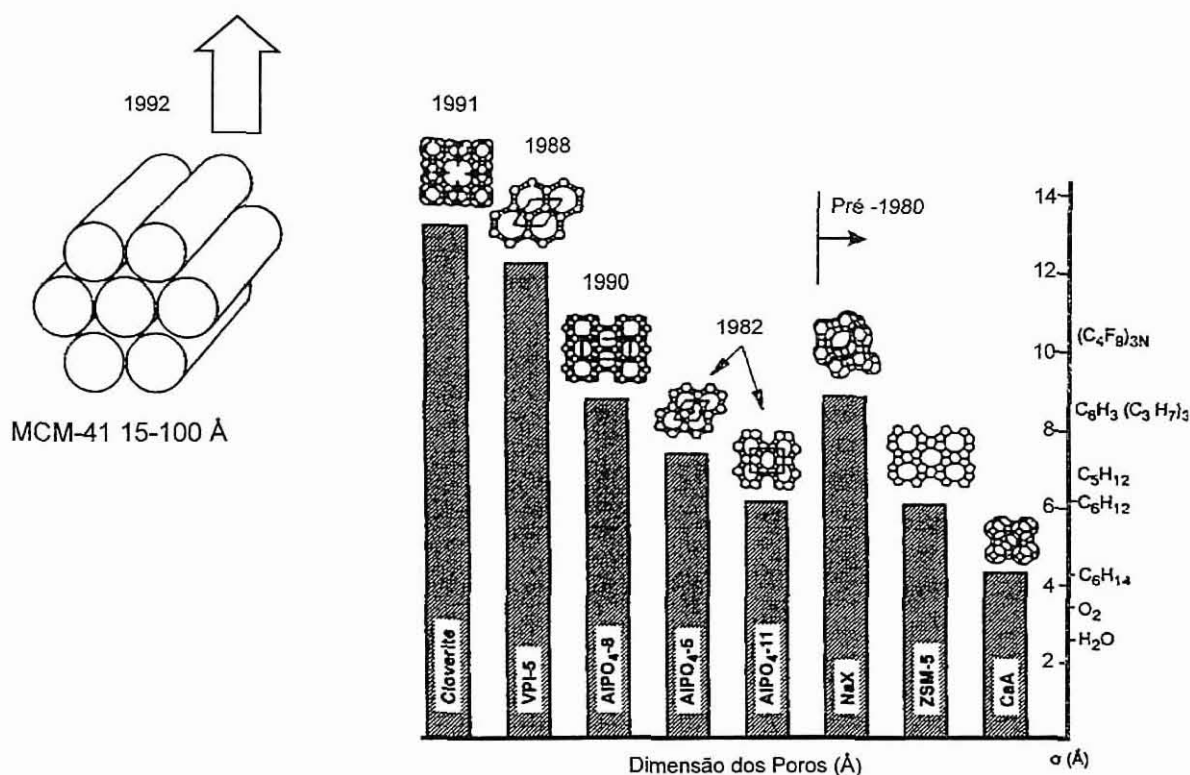


Figura I.5: Correlação entre o tamanho de poros dos peneiros moleculares e o diâmetro cinético (σ) de várias moléculas. As inserções são esquemas de redes de zeólitos [52].

Os zeólitos e os peneiros moleculares podem ser classificados de acordo com o número de átomos T que define as janelas dos seus canais. Este número é também igual ao número de oxigénios que constituem essa janela. Por comodidade e por comparação com figuras geométricas (quadrados, pentágonos, hexágonos, ...) a cada átomo T vamos fazer corresponder um vértice da janela. Para aplicações industriais só se utilizam praticamente zeólitos com três tipos de janelas - de 8, 10 e 12 lados. Os zeólitos que contêm estes tipos de janelas são denominados zeólitos de poros pequenos (janelas de 8 lados), zeólitos de poros médios (janelas de 10 lados) e zeólitos de poros largos (janelas de 12 lados). Para os peneiros moleculares pode-se manter a mesma nomenclatura e temos assim peneiros moleculares de poros pequenos, médios ao largos. Os peneiros

moleculares com janelas superiores a 12 lados são denominados de poros extra-largos. Os materiais MCM-41 já são considerados materiais mesoporosos e não microporosos. Esta classificação não tem em conta o tipo de sistema de canais dos zeólitos. Podem ter-se zeólitos com canais em uma, duas ou três direcções, obtendo-se assim sistemas de canais unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

As janelas podem ser consideradas como anéis de tetraedros. Para além dos anéis de 8, 10 e 12 lados já referidos, são conhecidos em zeólitos e em peneiros moleculares anéis de 3 a 12 lados, e até superiores como no caso da *Cloverite*, que possui anéis de 20 lados. Nas referências 11 e 31 encontram-se diversos detalhes sobre a geometria dos anéis nos zeólitos. As considerações referidas a seguir são retiradas dessas duas referências. As dimensões efectivas dos anéis para a passagem de moléculas orgânicas ou inorgânicas são obtidas considerando um raio de 1.35 Å para cada oxigénio da rede e o diâmetro cinético mínimo para as moléculas. Para obter dimensões fiáveis é importante conhecer a forma do anel, que pode variar muito em função do grau de hidratação, dimensões dos catiões extra-rede e sua localização, temperatura, e configuração dos átomos T e de oxigénio. Desta forma, podemos ter anéis planos e não planos, circulares e elípticos, em conformações de barco, de cadeira ou muito distorcidas como pode acontecer para os anéis de maior dimensão:

- Um anel de 3 lados tem de ser planar, mas não constitui uma janela para efeitos de adsorção. Um anel de 4 lados não precisa de ser planar mas, independentemente da forma do anel, os constrangimentos das ligações T-O-T deixam pouco espaço.
- Para um anel de cinco lados obtém-se no máximo um orifício de 1.5 Å para o caso dele ser planar, mas muitos destes anéis são fortemente não planares nos zeólitos e nos peneiros moleculares.
- Um anel planar de 6 lados tem um orifício de 2.2 Å de diâmetro, mas a maior parte deles são distorcidos. Para além disso, os catiões bloqueiam muitas vezes estes anéis.
- Para os anéis planares de 8 lados, a abertura pode variar desde um círculo com diâmetro de 3.8 Å até uma elipse de 2.6x5.2 Å. As dimensões podem ser ainda mais reduzidas se os anéis forem não planares, e um catião pode bloqueá-los completamente.

- Uma janela circular de 5.8 Å pode ser obtida para um anel plano de 10 lados, que pode diminuir até 3.2x5.3 Å para um anel elíptico e não planar.
- No caso dos anéis de 12 lados, as dimensões vão de 7.6 Å até 6.4 Å ou menos, no caso de serem elípticos.

Como se pode verificar a partir destes dados, um sistema de canais unidimensional é muito mais fácil de ser bloqueado por cátions ou por impurezas do que um sistema bidimensional ou tridimensional. Outra conclusão importante que se pode retirar é a de que quanto menor for a carga da rede, menos cátions são necessários para compensar essa carga e mais espaço livre é obtido para adsorção de moléculas. O mesmo se pode dizer quanto à valência e às dimensões dos cátions: cátions multivalentes e de menores dimensões fornecem uma maior disponibilidade de espaço para as outras moléculas.

O sistema de canais dos zeólitos pode ser representado de uma maneira muito simples como um conjunto de tubos. Neste tipo de representação em vez de apresentar a rede 3D dos zeólitos como sendo constituída por tetraedros interligados, só se apresenta o sistema de poros provocados pelas ligações em anel desses mesmos tetraedros. Na Figura 1.6 está representado o sistema de canais da mordenite que é constituído por canais unidimensionais com janelas elípticas de 12 lados, de dimensões 6.5x7.0 Å. Estes canais estão ligados por canais mais pequenos com janelas elípticas de 8 lados e dimensões de 2.6x5.7 Å.

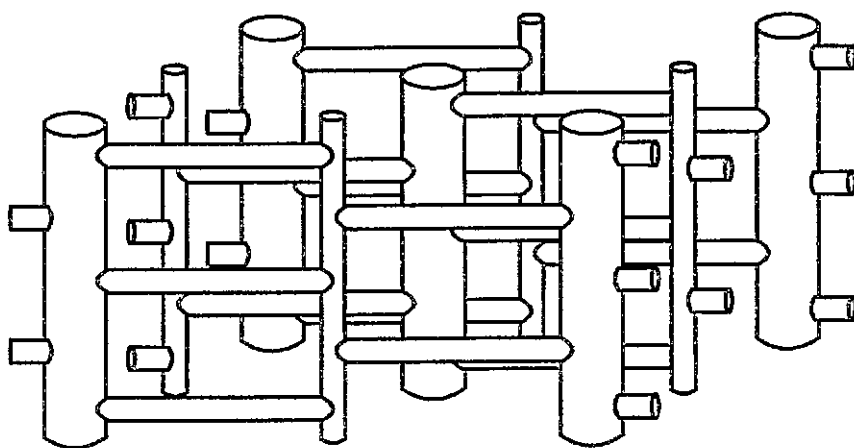


Figura 1.6: Representação em tubo do sistema de canais da mordenite.

3.2.3 Cadeias e ligações em folhas

Como qualquer sequência de aresta-vértice-aresta-vértice-etc. forma uma cadeia, todas as redes 3D dos zeólitos possuem cadeias. Logo a escolha de cadeias nos zeólitos é arbitrária. Alguns exemplos de cadeias que aparecem nos zeólitos e nos peneiros moleculares são apresentados na Figura I.7.

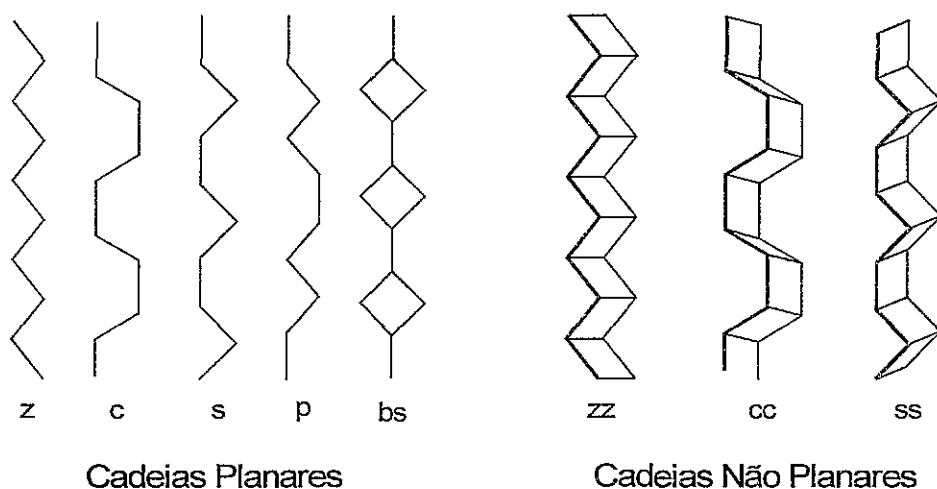


Figura I.7: Algumas cadeias em zeólitos e peneiros moleculares.

As cadeias mais simples são as planares, que têm os nomes pictóricos de zigzag (z), "crankshaft" (c), serra (s), "pentasil" (p) e quadrado bifurcado (bs). As cadeias não planares incluem as dupla zigzag (zz), dupla "crankshaft" (cc) e dupla serra (ss). Existem cadeias muito mais complexas do que estas.

A utilização de cadeias como unidades de construção de zeólitos simplifica a visualização de certos aspectos estruturais destes e ajuda no reconhecimento e descrição do intercrescimento de um zeólito noutro zeólito. Um exemplo clássico é o intercrescimento do zeólito ZSM-11 no ZSM-5.

Se se ligarem as cadeias obtém-se folhas bidimensionais (ver Figura I.8). Assim, não se efectua a visualização da estrutura de um zeólito por uma cadeia unidimensional mas sim através de uma folha bidimensional, que se liga às outras folhas para gerar a estrutura 3D dos zeólitos. Esta forma de descrição dos zeólitos é muito útil devido a simplificar a visualização das estruturas complexas das redes 3D dos zeólitos em formas mais simples de folhas 2D, que mais não são do que projecções planares dessas redes.

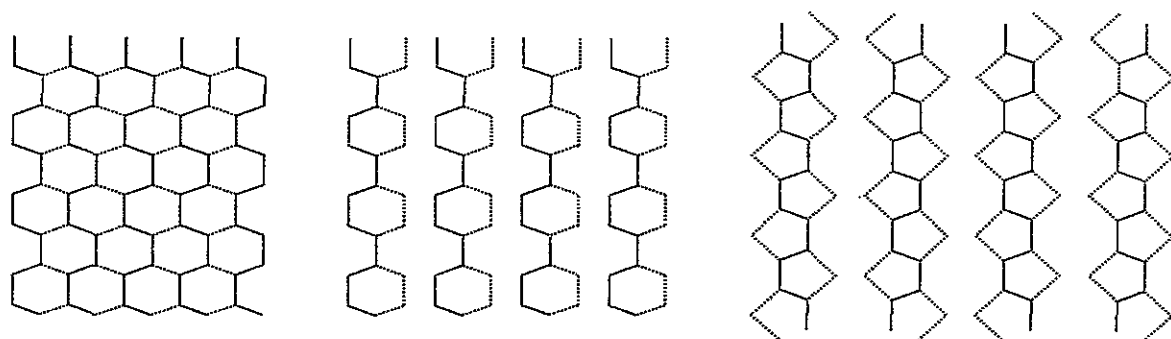


Figura I.8: Algumas folhas 2D obtidas pela ligação de cadeias.

3.3 Regra de Loewenstein

Loewenstein observou que a maior parte dos aluminossilicatos possuía uma razão $\text{Si}:\text{Al} \geq 1$, e a partir disto e de outras observações formulou algumas regras que governam as ligações entre os tetraedros de silício e os tetraedros ou octaedros de alumínio [40]. Segundo ele, a distribuição dos tetraedros num aluminossilicato cristalino ou amorfo não é completamente arbitrária e obedece às seguintes regras:

- Quando dois tetraedros estão ligados por uma ponte de oxigénio só um dos seus centros pode ser ocupado por alumínio, o outro tem que ser ocupado por silício ou por outro ião pequeno de electrovalência quatro ou superior como o fósforo;
- Quando dois iões de alumínio são vizinhos em relação ao mesmo anião de oxigénio, pelo menos um deles tem que ter um número de coordenação superior a quatro, ou seja, cinco ou seis, em relação ao oxigénio;

Estas regras implicam que a percentagem máxima de substituição do silício por alumínio em redes tridimensionais de tetraedros seja de 50%. Para 50% de substituição é necessária uma alternância absoluta entre os tetraedros de silício e os de alumínio, o que se verifica no caso do zeólito A. Para estruturas que contenham anéis de 5 lados, como é o caso do ZSM-5 e do zeólito β , esta regra também impõe que o valor mínimo para a razão $\text{Si}:\text{Al}$ seja bem superior à unidade visto que é impossível ter alternância absoluta entre os tetraedros de silício e os de alumínio no caso de anéis com um número ímpar de lados. No

caso dos anéis de 5 lados, estes só podem conter no máximo dois tetraedros de alumínio para 3 de silício.

3.4 Nomenclatura

A Comissão de Nomenclatura de Zeólitos da IUPAC definiu um conjunto de regras para a atribuição de nomes às estruturas dos zeólitos. A cada topologia de rede 3D é atribuído um código de três letras [11]. A designação é baseada na conectividade dos átomos tetraédricos usando o máximo de simetria topológica, independentemente das mudanças no tamanho e simetria da célula unitária, as quais podem ser resultado de diferenças na composição química. Estes códigos são particularmente úteis quando existem muitos nomes com a mesma topologia (por exemplo, existem mais de 21 nomes diferentes para peneiros moleculares com a mesma topologia do zeólito ZSM-5). Estes códigos são geralmente derivados dos nomes de espécies tipo (por exemplo, o código SOD foi derivado da sodalite) e não incluem números nem outros caracteres que não as letras capitais do alfabeto Romano. Estes códigos não devem ser confundidos com os materiais, por exemplo, o código do zeólito ZSM-5 é MFI (Mobil Five).

Na Tabela I.1 é apresentada uma lista de códigos de estruturas de peneiros moleculares e as respectivas características. Nela se apresenta exemplos para cada estrutura (a espécie tipo em que o código da rede foi baseado é apresentado em primeiro lugar); a ocorrência (N - natural, S - sintético, NS - ambos); a razão molar típica entre o silício e o resto dos átomos T de rede; a densidade da rede (FD, "framework density", é igual ao número de átomos T por 1000 \AA^3 , para muitos zeólitos este valor pode variar muito em função da composição química, temperatura e grau de hidratação); as SBU a partir das quais a rede 3D pode ser gerada; o tipo de anéis que aparecem na rede; e a estrutura dos canais e dimensões das janelas que lhes dão acesso. Para a descrição dos canais utiliza-se a nomenclatura da referência [11], em que os números a cheio representam o tipo de janelas que controlam a difusão das moléculas através dos canais e cavidades. Os números a seguir representam o diâmetro livre dos canais (para as aberturas não circulares é dado o valor máximo e mínimo). O número de asteriscos nesta notação indica se o sistema de canais é

uni-, bi- ou tridimensional (1, 2 ou 3 asteriscos respectivamente). Sistemas de canais que se interconectam estão separados por uma seta dupla (\leftrightarrow). Uma barra vertical (|) significa que não há acesso directo de um sistema de canais para o outro. Esta tabela foi baseada nas referências [11], [31] e [41].

Tabela I.1: Características de alguns peneiros moleculares

Código IUPAC	Exemplos	Ocorrência	Razão típica de Si:(T-Si)	FD	SBU	Tipo de anéis	Estrutura dos canais (dimensões em Å)
Peneiros moleculares com janelas de 6 lados							
MTN	ZSM-39 Dodecasil-3C	S	∞	18.7	5 + 5-1	5, 6	6
SOD	Sodalite AlPO ₄ -20	NS	1.0	17.2	6, 4, 6-2	4, 6	6
Peneiros moleculares com janelas de 8 lados							
ABW	Li-A(BW) CsAlSiO ₄	S	1.0	19	4, 6, 8	4, 6, 8	8 3.4×3.8*
ANA	Analcime Leucite AlPO ₄ -24	NS	2.0	18.6	4, 6, 6- 2	4, 6, 8	8 distorcido
CHA	Chabazite Linde-R SAPO-34	S	2.0	16.4	6, 6-6	4, 6, 8, 12	8 3.8×3.8**
EDI	Edingtonite K-F Linde F	NS	1.5	16.6	4=1	4, 12	8 2.8×3.8** \leftrightarrow 8 variável
ERI	Erionite Linde-T	NS	3.0	15.6	6	4, 6, 8, 12	8 3.6×5.1***
KFI	ZK-5 Ba-P Ba-Q	S	2.0	14.7	4, 6, 8	4, 6, 8	8 3.9*** 3.9***
LTA	Linde A ZK-4 SAPO-42	S	1.0	12.9	4-4, 8, 6-2	4, 6, 8	8 4.1***
NAT	Natrolite Mesolite	NS	1.5	17.8	4=1	4, 8	8 2.6×3.9* \leftrightarrow 8 variável*
PAU	Paulingite	N	3.2	15.5	4	4, 6, 8	8 3.8*** \leftrightarrow 8 3.8***
RHO	Rho Pahasapaite	NS	3.0	14.3	8-8, 6, 6-2	4, 6, 8	8 3.6*** 3.6***

Código IUPAC	Exemplos	Ocorrência	Razão típica de Si:(T-Si)	FD	SBU	Tipo de anéis	Estrutura dos canais (dimensões em Å)
Peneiros moleculares com janelas de 10 lados							
AEL	AlPO ₄ -11 SAPO-11 MnAPO-11	S	1	19.1	6-2	4, 6, 10	10 3.9×6.3*
FER	Ferrierite ZSM-35	NS	5.0	17.7	5-1	5, 6, 8, 10	10 4.2×5.4* ↔ 8 3.5×4.8*
HEU	Heulandite Clinoptilolite LZ-219	NS	3.5	17.0	4-4=1	4, 5, 8, 10	8 2.6×4.7* ↔ { 10 3.0×7.6* + 8 3.3×4.6*}
LAU	Laumontite Leonhardite	NS	2.0	17.7	6, 6-2	4, 6, 10	10 4.0 × 5.3*
MEL	ZSM-11 Silicalite-2 Boralite D	S	> 30.0	17.7	5-1	4, 5, 6, 7, 8, 10	10 5.3×5.4***
MFI	ZSM-5 Silicalite NU-4	S	>15.0	17.9	5-1	4, 5, 6, 7, 8, 10	{ 10 5.3×5.6 ↔ 10 5.1×5.5}***
MIT	ZSM-23 EU-13 ISI-4	S	> 11.0	20.0	5-1	5, 6, 8, 10	10 4.5×5.2*
TON	Theta-1 NU-10 ZSM-22	S	>30.0	19.7	6, 5-1	5, 6, 8, 10	10 4.4×5.5*

Peneiros moleculares com janelas de 12 lados

AFI	AlPO ₄ -5 CoAPO-5 CrAPO-5 SSZ-24	S		17.5	4, 6	4, 6, 12	12 7.3*
AFR	SAPO-40	S		14.9		4, 8, 12	12 6.7×6.9* ↔ 8 3.7*
AFS	MAPSO-46	S		13.7	6=1	4, 8, 12	12 6.3* ↔ 8 4.0×4.0**
AFY	CoAPO-50 MgAPO-50	S		12.5	4, 4-4	4, 8, 12	12 6.1* ↔ 8 4.0×4.3**
ATO	AlPO ₄ -31 SAPO-31	S		19.2		4, 6, 12	12 5.4*
ATS	MAPO-36	S		16.4		4, 6, 12	12 6.5×7.5*
BEA	Beta NU-2	S	10.0	15.5	5-1 + 4	4, 5, 6, 12	12 5.5×5.5 ↔ 12 7.6×6.4**
BOG	Boggsite	N	4.3	15.6		4, 6, 10, 12	12 7.0×7.0* ↔ 10 5.2×5.8*
BPH	Beryllophosphate-H Linde-Q	S		16.4			12 6.2×6.7* ↔ 8 3.0×3.2**
CAN	Cancrinite	NS	1.0	16.7	6	4, 6, 12	12 5.9*

Código IUPAC	Exemplos	Ocorrência	Razão típica de Si:(T-Si)	FD	SBU	Tipo de anéis	Estrutura dos canais (dimensões em Å)
	Tiptopite ECR-5						
CON	CIT-1	S					12 6.4×7.0* ↔ 12 6.8* ↔ 10 5.1×5.1*
	SSZ-26						
EMT	EMC-2	S	3.6	12.9	6-6, 6-2		12 7.1* ↔ 12 7.4×6.5**
	ECR-30						
	ZSM-20						
FAU	Faujasite	NS	2.5	12.7	6-6, 6-2	4, 6, 12	12 7.4***
	Linde-X						
	Linde-Y						
	LZ-210						
	SAPO-37						
GME	Gmelinite	NS	2.0	14.6	6, 6-6, 4, 8	4, 6, 8, 12	12 7.0* ↔ 8 3.6×3.9**
LTL	Linde-L	NS	3.0	16.4	6	4, 6, 8, 12	12 7.1*
	ECR-3						
	Perliaite						
MAZ	Mazzite	NS	3.0	16.1	5-1, 4	4, 6, 8, 12	12 7.4* ↔ 8 3.4×5.6*
	Omega						
	ZSM-4						
MEI	ZSM-18	S	5-15.2	14.3		3, 4, 6, 7, 12	12 6.9* ↔ 7 3.2×3.5**
MOR	Mordenite	NS	5.0	17.2	5-1	4, 5, 6, 8, 12	12 6.5×7.0* ↔ 8 2.6×5.7*
	Ptilolite						
	Na-D						
MTW	ZSM-12	S	>40.0	19.4	5-1 + 4	4, 5, 6, 7, 8, 12	12 5.5×5.9*
	MCM-22						
	SSZ-26						
	NU-13						
	VS-12						
OFF	Offretite	NS	3.5	15.5	6	4, 6, 8, 12	12 6.7* ↔ 8 3.6×4.9**
	TMA-O						
	Linde-T						
-RON	Roggianite		1.33	15.6		3, 4, 6, 12	12 4.2*
VET	VPI-8	S	∞	19.8		4, 5, 6, 12	12 5.9*
Peneiros moleculares com poros extra-largos							
AET	AlPO ₄ -8	S		17.6		4, 6, 14	14 7.9×8.7*
	MCM-37						
VFI	VPI-5	S		14.2	4-2	4, 6, 18	18 12.1*
	AlPO ₄ -54						
	MCM-9						
-CLO	Cloverite	S		11.1		4, 6, 8, 20	20 13.2 × 4.0*** 8 3.8***
	JDF-20	S				4, 6, 8, 10, 20	8 ↔ 20 ↔ 10

4. Síntese hidrotérmica de zeólitos

A síntese hidrotérmica de zeólitos envolve um conjunto de passos elementares em que uma mistura de silício, de alumínio, de cátions e água, é feita reagir através de uma solução alcalina sobressaturada a uma determinada temperatura num determinado intervalo de tempo sob pressão autogerada. Na Figura I.9 é apresentado um diagrama simplificado dos passos envolvidos durante a síntese de zeólitos. As sínteses são geralmente efectuadas em sistemas descontínuos (*batch*), o que implica que a quantidade de zeólito formado aumenta com o tempo enquanto que o gel amorfo dissolve-se simultaneamente para substituir os reagentes em solução que vão sendo consumidos pelo crescimento dos cristais.

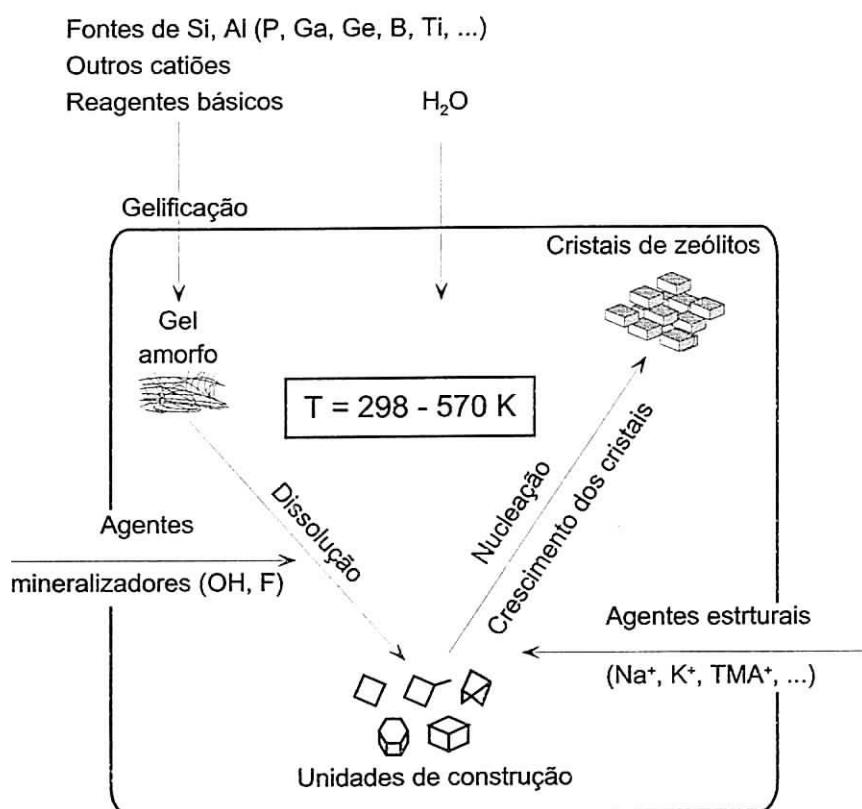


Figura I.9: Esquema dos passos envolvidos durante a síntese de zeólitos.

Em função dos processos químicos que ocorrem durante a cristalização dos zeólitos, esta pode ser dividida em três etapas básicas: obtenção do estado de sobressaturação, nucleação e crescimento dos cristais [42]. Em muitas sínteses, antes de se começar com o processo de cristalização propriamente dito, o gel

sofre um processo de envelhecimento, ou seja, fica por um período de tempo abaixo da temperatura de cristalização, normalmente à temperatura ambiente. Este período de envelhecimento é, às vezes, fundamental para a obtenção de um determinado produto a uma taxa desejada. Um passo importante que ocorre durante este processo é a dissolução parcial, promovida pelas condições alcalinas do meio, do sol de sílica, aumentando assim a concentração da sílica dissolvida.

As variáveis termodinâmicas nas sínteses hidrotérmicas são a temperatura, pressão e composição química global da mistura reaccional. Estas variáveis não determinam necessariamente os produtos obtidos na síntese porque na maior parte dos casos a mistura reaccional é heterogênea e quer a etapa de nucleação quer a etapa de crescimento dos cristais são em grande parte controladas por via cinética e não por via termodinâmica [4]. Os factores principais que influenciam o processo de cristalização são a composição global da mistura reaccional, a temperatura e o tempo. Embora cada variável contribua para um aspecto específico da cristalização, existe um elevado grau de inter-relacionamento entre estes factores durante o processo. Na Tabela I.2 é apresentada uma lista dos factores individuais que contribuem para a síntese de zeólitos.

Tabela I.2: Factores que influenciam a cristalização de zeólitos

I- Composição global
1- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
2- $[\text{OH}^-]$
3- Agentes estruturantes
•Catiões: Inorgânicos, Orgânicos
•Moléculas Neutras: água, aminas, éteres, alcoóis, ...
•Pares iónicos: NaCl, KCl, ...
III- Temperatura (ambiente: 25 a 60 °C, baixa: 90 a 120 °C, moderada: 120 a 200 °C, elevada: superior a 250 °C)
II- Tempo
IV-Factores dependentes da história
1- Envelhecimento
2- Agitação
3- Natureza da mistura
4- Ordem da mistura

4.1 Etapas de cristalização

4.1.1 Sobressaturação

Durante a etapa de envelhecimento e, mais acentuadamente, a temperaturas elevadas, a concentração de componentes dissolvidos [espécies de (alumino)silicatos] aumenta com o tempo, pela dissolução do sol de sílica e concomitante condensação/redissolução das estruturas de (alumino)silicatos acima referidas. Este aumento da concentração de soluto, geralmente a temperatura constante, transforma uma solução estável numa metastável e, finalmente, numa solução instável [42]. Este modo de transformação é representado no diagrama de solubilidade-sobressaturação da Figura I.10 por uma seta. Este diagrama mostra claramente que uma solução a uma determinada temperatura e concentração pode estar numa região estável, metastável e instável. As áreas estável e metastável estão separadas por uma curva normal de solubilidade, a qual determina a concentração de saturação em equilíbrio de um componente (c^*). A fronteira entre a região metastável e instável nem sempre é bem definida, e é representada no diagrama por uma zona sombreada. O grau de sobressaturação (S) é definido como a razão entre a concentração nesse ponto e a concentração de saturação em equilíbrio ($S = c/c^*$). Na região estável não pode ocorrer nem nucleação nem crescimento de cristais; na região instável já é possível a ocorrência de nucleação e de crescimento de cristais; na região metastável só pode ocorrer o crescimento de cristais [42].

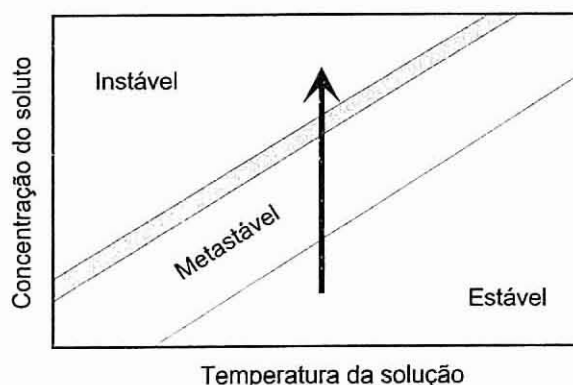


Figura I.10: Diagrama de solubilidade-sobressaturação (adaptado de[42]).

4.1.2 Nucleação

A nucleação primária a partir duma solução sobressaturada pode ser dividida em nucleação homogénea e heterogénea [42]. A última é induzida por impurezas ou partículas estranhas presentes na solução, enquanto que a primeira ocorre espontaneamente. A nucleação secundária é induzida por cristais e está relacionada com o processo de utilização de sementes.

Durante o período que precede a formação de núcleos viáveis formam-se diferentes tipos de proto-núcleos (embriões) por agregação química de espécies precursoras que desaparecem por despolimerização [4]. Como resultado destas flutuações alguns dos proto-núcleos crescem e, eventualmente, formam núcleos de diferentes tipos com dimensões superiores às dimensões críticas para serem viáveis, ou seja, formam núcleos em que o crescimento espontâneo pode ocorrer.

4.1.3 Crescimento de cristais

Depois da nucleação, os núcleos crescem por adição ou condensação de espécies precursoras até à concentração destas ser inferior à sua concentração de saturação, obtendo-se cristais cujas dimensões são, normalmente da ordem de 0.1 a 20 μm . As curvas experimentais de cristalização (percentagem de cristalização em função do tempo) exibem, normalmente, uma forma sigmóide (em S) [4]. O ponto de inflexão desta curva em S separa o período de crescimento autocatalítico da massa cristalina da etapa de crescimento retardado. A curva de cristalização experimental pode ser descrita pela equação de Kholmogorov [42]:

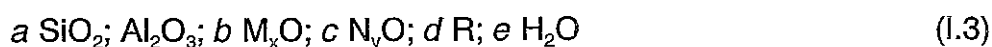
$$Z = 1 - e^{-kt^n} \quad (1.2)$$

em que n e k são constantes. Esta equação descreve a evolução da razão (Z) entre a massa formada no tempo t e a massa do produto final, e foi derivada com base numa nucleação aleatória e numa taxa de crescimento dos cristais ($k=0.5 \times \Delta l / \Delta t$, em que l é a dimensão dos cristais) constante, corrigida de erros causados pela sobreposição dos cristais devido aos choques. O valor da constante n fornece informações sobre a cinética da nucleação da cristalização: $n=4$, $n>4$ e $n<4$ corresponde, respectivamente, a taxas de nucleação constantes, crescentes e decrescentes com o tempo.

Quando existem espécies em competição, a tendência é a de cristalizar em primeiro lugar a fase menos estável e de seguida ser substituída por outra fase mais estável e continua assim até no final se obter o produto mais estável - regra de Ostwald de transformações sucessivas de fases. Esta regra é observada com frequência na síntese dos zeólitos. Como os zeólitos são fases metastáveis, em certas condições e com tempos de síntese prolongados, eles recristalizam noutra estrutura mais estável (e na maior parte das vezes menos desejável por ser mais densa).

4.2 Influência da composição

A composição química de uma mistura reaccional para a síntese hidrotérmica de zeólitos é geralmente expressa em termos de uma fórmula de óxidos:



na qual M e N representam iões de metais alcalinos e R agentes estruturantes orgânicos. As quantidades relativas de Si, Al, M, N e R são um dos factores predominantes que determinam o(s) produto(s) obtido(s) na síntese. Conjuntamente com os agentes estruturantes (catiões orgânicos ou inorgânicos) as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{O}(\text{N}_y\text{O})/\text{SiO}_2$, R/SiO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ podem intervir durante a cristalização. Esta influência é exercida quer ao nível da nucleação quer ao nível da cinética da cristalização, influenciando a cristalinidade do material, o conteúdo e a distribuição do alumínio de rede, as dimensões dos cristais e sua morfologia [1, 42, 4, 3].

4.2.1 Fontes utilizadas

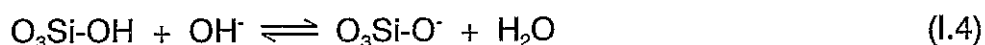
Diversas fontes de silício, de alumínio e de catiões podem ser utilizadas na preparação da mistura reaccional. Em muitos sistemas foi mostrado que o produto obtido pode variar em função dos tipos de fontes utilizadas, bem como em função do seu tratamento antes da síntese [3]. Na Tabela 1.3 são apresentados alguns dos diversos materiais utilizados como fonte de nutrientes para a síntese de zeólitos.

Tabela I.3: Algumas fontes de silício, de alumínio e de cátions utilizadas na síntese de zeólitos

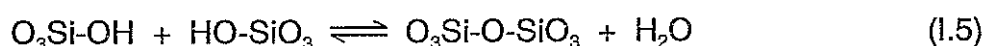
Silício	Alumínio	Cátions
Silicatos e silicatos hidratados	Aluminatos metálicos $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , AlO.OH	Hidróxidos de metais alcalinos
Solução de silicato de sódio ou de potássio	Alcóxidos de alumínio	Hidróxidos e óxidos de metais alcalino-terrosos
Sol de sílica	Sais de alumínio	Outros óxidos e hidróxidos
Gel de sílica	Vidros	Sais (fluoretos, haletos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc.)
Sílica e outros vidros sintéticos	Sedimentos	Bases e sais orgânicas e hidróxido de amônio, especialmente bases quaternárias
Alcóxidos de silício	Minerais, especialmente argilas, feldspatos, feldspatoides e zeólitos	Silicatos e aluminatos
Minerais, incluindo argilas, feldspatos, feldspatoides e zeólitos	Combinação de dois ou mais dos citados	Combinação de dois ou mais dos citados
Basaltos e misturas de minerais		
Sedimentos		
Combinação de dois ou mais dos citados		

4.2.1.1 Silício

As soluções aquosas estáveis contendo quantidades significativas de silicatos só existem a pH elevado. Na Figura I.11 resume-se as soluções de silicatos em função do pH. As fronteiras entre as regiões são apresentadas em cinzento devido a serem um pouco indeterminadas. As soluções na região instável provocam, mais cedo ou mais tarde, a precipitação de sólidos. Para as soluções de silicatos existem dois tipos de equilíbrio que governam as espécies em solução [3], equilíbrio ácido/base:

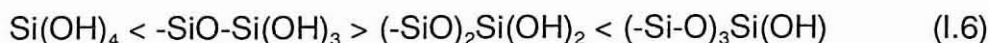


e equilíbrio polimerização/despolicimerização:



O termo “polimerização” é aqui definido como a condensação mútua de fragmentos de SiOH para formar unidades moleculares de maior dimensão. Não é feita nenhuma distinção entre as espécies que contêm anéis com diâmetros

crescentes ou espécies ramificadas com um número crescente de unidades de silicato. A acidez está relacionada com a polimerização porque quanto maior é o número de ligações Si-O-Si menor é o número de grupos OH num átomo de silício e maior é a sua acidez; tem-se por ordem crescente de acidez:



Desta forma as propriedades de polimerização/despolicarização e ácido/base destas espécies de silicatos estão interrelacionadas. Em geral, a formação de espécies menos condensadas é favorecida tanto por concentrações menores como por pH crescente.

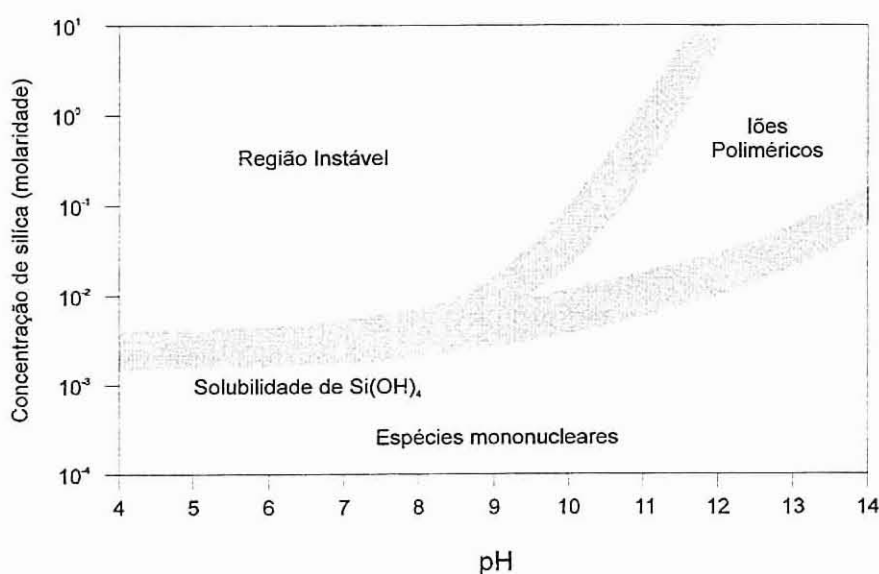


Figura I.11: Tipos de soluções de silicato em função do pH (adaptado de [3]).

4.2.1.2 Alumínio

O alumínio em soluções pode existir em diversas formas:

- Al³⁺ octaédrico hidratado.
- AlO₆ octaédrico polimérico.
- Mistura de espécies AlO₄/AlO₆.
- AlO₄ polimérico.
- [Al(OH)₄]⁻ isolado e suas várias formas desprotonadas.

A forma como o alumínio se encontra presente em solução (octaédrico *versus* tetraédrico, polimérico *versus* monomérico) depende do pH da solução [3]. Para condições muito ácidas, os iões de alumínio existem essencialmente como

espécies hidratadas de Al^{3+} . Com o aumento da concentração em hidróxido ocorre a desprotonação do alumínio anfotérico. Além desta desprotonação, começam a aparecer espécies poliméricas. Os aniões monoméricos de alumínio tetraédrico começam a surgir por volta de $\text{pH}=6$. Na região propícia à formação de zeólitos (pH de 8 a 14) as espécies monoméricas $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e outras formas desprotonadas do anião tetraédrico $[\text{AlO}_2]^-$ são as espécies presentes [4]. Estas espécies de alumínio tetraédrico em soluções alcalinas possuem uma estrutura favorável à sua incorporação na estrutura em rede dos zeólitos (o anião aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ é geometricamente similar ao tetraedro de silicato $\text{Si}(\text{OH})_4$).

4.2.2 Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel impõe uma restrição à composição da rede do zeólito que se forma. Com a excepção do zeólito A, rico em alumínio, os zeólitos incorporam normalmente todo o alumínio presente na mistura reaccional na sua estrutura em rede, deixando quantidades variáveis de sílica ou silicato em solução em função de outros factores como a concentração do ião hidróxido e a presença de vários catiões inorgânicos ou orgânicos. Para aplicações industriais como o craqueamento catalítico e a isomerização, os zeólitos tornam-se mais úteis (com um maior valor acrescentado) com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da sua rede. A estabilidade térmica e a resistência aos ácidos, duas propriedades críticas para o sucesso da utilização dos zeólitos nestas aplicações, são melhoradas com o aumento dessa razão. Por outro lado, para muitas aplicações de adsorção e de permuta iónica quanto menor for essa razão maior é a actividade do zeólito, devido a um maior conteúdo em catiões, o que provoca um melhoramento das suas propriedades hidrofílicas e uma maior capacidade de permuta iónica. Os efeitos da variação do conteúdo em silício num zeólito são apresentados na Tabela I.4.

Idealmente a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pretendida para um zeólito seleccionado para uma aplicação específica deveria ser obtida através do ajuste dessa razão na mistura reaccional. Infelizmente, a mudança da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na mistura reaccional para produzir o conteúdo de alumínio desejado não só altera esse conteúdo como também pode resultar numa mudança da estrutura obtida [3]. A

gama de composição para a qual um zeólito pode cristalizar depende da estrutura desejada pois muitos zeólitos só cristalizam numa banda apertada de razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. No entanto, em alguns casos é possível obter um alargamento dessa banda através da alteração de outros parâmetros de síntese. O zeólito A cristaliza com uma razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, mas com a adição de um sal orgânico, como por exemplo o tetrametilamónio, este valor pode ser alterado, passando a ser possível obter a mesma estrutura com uma razão entre 5 e 12 [1]. O material obtido tem elevado teor em silício e é referido como ZK-4. Outros métodos de alterar a gama de valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em que se pode obter determinada estrutura são a utilização de outras fontes de silício (por exemplo H_2SiF_6), ou a utilização de agentes complexantes do alumínio como o anião fosfato.

Tabela I.4: Influência da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da rede nas propriedades dos zeólitos

Aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:

- Aumento da estabilidade térmica.
- Aumento da resistência aos ácidos.
- Aumento da hidrofobicidade.
- Decréscimo da afinidade para adsorbatos polares.
- Decréscimo do conteúdo em catiões.

Diminuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:

- Aumento da hidrofiliabilidade
 - Aumento da capacidade de permuta iónica
-

4.2.3 Alcalinidade

O pH da solução alcalina da síntese, que, como já se referiu, está geralmente compreendido entre 8 e 14, é um dos factores chave para a formação de zeólitos devido ao papel de agente mineralizador (mobilizador) desempenhado pelos aniões OH^- . A função dos agentes mineralizadores é a de levar os óxidos ou hidróxidos de silício e de alumínio para a solução a uma velocidade adequada. Desta forma é criado um estado de sobressaturação o qual torna possível a nucleação e o crescimento de cristais [4]. Em geral, um aumento do pH vai provocar uma diminuição do período de indução (período antes da formação de

núcleos viáveis) e um aumento da velocidade de crescimento dos cristais devido ao acréscimo da concentração dos reagentes. As funções do anião hidróxido na cristalização de zeólitos são apresentadas na Tabela I.5.

Tabela I.5: Funções do anião hidróxido na cristalização de zeólitos

- Funciona como agente estruturante através do controlo do grau de polimerização dos silicatos em solução.
- Modifica o tempo de nucleação através da influência no transporte dos silicatos da fase sólida para a fase líquida.
- Favorece o crescimento dos cristais através da influência na transferência de massa entre a fase líquida e os cristais em crescimento.
- Controla a pureza das fases, influenciando a taxa de transporte das espécies de silicato de uma fase cristalina para outra

A dissolução do gel, promovida pela presença do OH^- , é efectuada através de um mecanismo nucleofílico do tipo S_N_2 , no qual o silício pentacoordenado no estado de transição enfraquece a ligação siloxano (Si-O-Si) [42]. Este mecanismo de hidrólise é apresentado na Figura I.12 (a). A condensação ocorre através de um ataque de um grupo silanol desprotonado nucleofílico a uma espécie neutra [Figura I.12 (b)]. Esta reacção explica a mudança de pH que ocorre durante a cristalização dos zeólitos. É possível usar esta mudança de pH como um método simples e rápido para seguir o curso da cristalização.

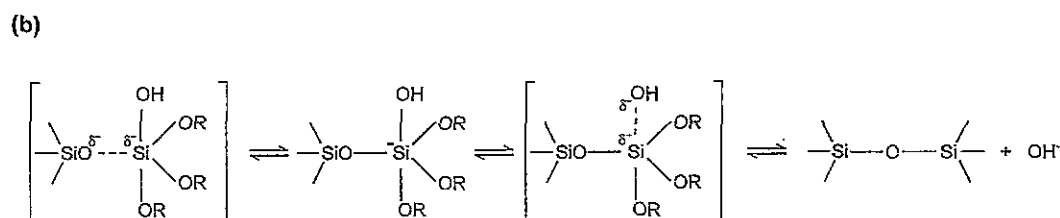
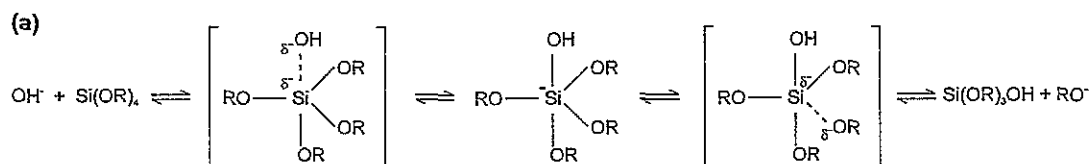


Figura I.12: Mecanismos das reacções (a) de Hidrólise e (b) de condensação de espécies de silicato

4.2.4 Agentes estruturantes

Os agentes estruturantes são espécies químicas que em termos cinéticos e termodinâmicos contribuem para a formação da rede cristalina do zeólito durante o processo de cristalização: (i) influenciando o processo de gelificação e/ou o processo de nucleação e de crescimento; as unidades TO_4 organizam-se em torno dessas espécies formando uma geometria particular e, como resultado, fornecem espécies precursoras para a nucleação e o crescimento; (ii) diminuindo o potencial químico da rede que se forma devido à inclusão desses agentes durante a síntese [42]. Esta inclusão dos agentes estruturantes contribui para a estabilização da rede através de novas interações (pontes de hidrogénio, interações electrostáticas e dispersões de London) e ainda controla a formação de uma determinada topologia através da sua geometria (tamanho e forma) [43]. Os catiões, moléculas neutras e pares iónicos podem desempenhar este papel e podem ser de natureza inorgânica ou orgânica. Na Tabela I.6 são apresentados os pontos que sofrem a influência dos agentes estruturantes na síntese de zeólitos.

Tabela I.6: Influência dos agentes estruturantes na síntese de zeólitos

-
- Processo de gelificação
 - Etapa de nucleação
 - Crescimento dos cristais
 - Tipo(s) de zeólito(s) obtido(s)
 - Morfologia dos cristais
 - Rendimento da síntese
-

Até agora, ainda não foi possível prever qual o agente estruturante necessário para uma determinada estrutura e composição. No entanto, aquando da selecção de um possível agente estruturante deve-se ter em consideração alguns critérios gerais como a sua solubilidade em solução, estabilidade nas condições de síntese, compatibilidade de forma e possibilidade de estabilização da rede. A remoção desse agente estruturante sem a destruição da estrutura é outro ponto a ter em conta [43].

4.2.4.1 Catiões

O tipo de catião/catiões utilizado durante a síntese hidrotérmica é um dos factores primordiais que condiciona a obtenção do zeólito pretendido [4]. Podem ser usados catiões inorgânicos, como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Sr^{2+} , ou orgânicos como o tetrametilamónio (TMA^+) e o tetrapropilamónio (TPA^+).

Em soluções aquosas, os catiões influenciam o ordenamento das moléculas de água e de acordo com essa influência eles podem ser divididos em duas classes: (I) formadores de estrutura (*structure making*) e (II) desagregadores de estrutura (*structure breaking*) [4]. *Catiões formadores de estrutura*: são catiões pequenos como o Na^+ e o Li^+ que, devido à sua elevada densidade de carga, interagem fortemente com as moléculas de água, quebrando as pontes de hidrogénio entre estas e reorganizando-as em seu redor, formando, assim, um cacho com carga. *Catiões desagregadores de estrutura*: são catiões grandes como o NH_4^+ , o K^+ e o Rb^+ , que também interagem com a água, quebrando as pontes de hidrogénio originais entre as suas moléculas mas, devido a uma menor densidade de carga, a interacção destes catiões maiores com as moléculas de água não é suficientemente forte para as reorganizar. Assim, estes catiões alteram localmente a estrutura da água [42].

Recentemente, Vaughan propôs a formação de subunidades de folhas e colunas expandidas em geles de aluminossilicatos contendo respectivamente catiões de Na^+ e K^+ [44]. A formação destas “estruturas expandidas” será controlada pelos pequenos catiões metálicos (Na^+ e K^+), denominados catiões primários, enquanto que os catiões maiores, denominados catiões secundários, influenciarão a forma como estas unidades se interligam, gerando assim a topologia do zeólito. Se se utilizar como catião primário o Na^+ obtém-se estruturas em “folhas” (FAU, EMT e seus intercrescimentos, baseadas em folhas FAU; MAZ, ECR-1 e MOR, baseadas em folhas MAZ); no caso do K^+ obtém-se estruturas em colunas (LTL, ERI e OFF, baseadas em colunas do tipo LTL) [42].

A utilização de mais do que um tipo de catião, por exemplo Na^+ e K^+ , na síntese de zeólitos pode provocar uma grande alteração nos tipos de zeólitos que se obtêm [1]. No sistema Na^+ e K^+ , para além dos zeólitos que se formam nos sistemas individuais, obtém-se outros tipos de zeólitos [1].

4.2.4.2 Moléculas

A molécula mais importante desta classe é a água: a síntese de zeólitos é normalmente efectuada em meio aquoso. A água desempenha diversos papéis na síntese de zeólitos. Para além da interacção com os cátions, discutida anteriormente, e da sua capacidade de solvatar e hidrolisar, ela favorece a formação de zeólitos através do preenchimento dos seus canais, estabilizando desta forma a rede de poros. Outros factores em que a água tem um papel determinante são a viscosidade do meio e a concentração de reagentes, influenciando a sua mobilidade e a probabilidade de choques entre estes [4]. Outras moléculas que também se utilizam são as aminas, éteres, álcoois, di- e tri-óis, etc. [42].

4.2.4.3 Pares iónicos

A presença de sais (por exemplo NaCl, KCl, KBr, BaCl₂) durante o processo de síntese de zeólitos pode ser um factor importante uma vez que os pares iónicos formados podem ficar oclusos no sistema de canais ou nas cavidades, estabilizando assim a estrutura em rede dos zeólitos [4]. Estas espécies não voláteis abrem a possibilidade de síntese a temperaturas elevadas. Quando estes sais estão presentes e contribuem para o processo de cristalização, eles podem provocar a formação de um zeólito específico, melhorar o rendimento da cristalização, bem como melhorar a cristalinidade.

4.3 Influência da temperatura

A temperatura influencia diversos factores na síntese de zeólitos [1, 3]:

- Com o aumento da temperatura o tempo de indução diminui e as taxas de nucleação e de crescimento aumentam, o que provoca a diminuição do tempo de síntese.
- Determina o tipo de zeólito que se forma. O aumento de temperatura favorece a cristalização de fases mais densas.

As gamas de temperatura para a síntese de zeólito são: ambiente (25 a 60 °C), baixa temperatura (90 a 120 °C), moderada (120 a 200 °C), elevada (superior a 250 °C) [3].

4.4 Influência do tempo de síntese

Como já foi referido em 4.1.3 (pág. 26) o tempo de síntese pode influenciar o tipo de zeólito que se obtém - regra de Ostwald de transformações sucessivas de fases. Um exemplo típico é a sequência amorfo → faujasite → Na-P (tipo GIS) [4]. O tempo de síntese pode variar entre algumas horas e meses. A optimização do tempo de síntese de forma a obter o zeólito pretendido num curto espaço de tempo e com um determinado grau de pureza é uma das etapas fundamentais do ponto de vista prático. Para isso, todos os parâmetros até aqui referidos devem ser ajustados de forma a minimizar o tempo de síntese e a formação de outras fases indesejáveis que possam cocristalizar com o material pretendido.

4.5 Influência das sementes

A utilização de sementes, geralmente cristais de zeólitos da fase que se pretende obter, é normal na produção de zeólitos. Elas promovem o crescimento da fase desejada e o aumento da taxa de cristalização diminuindo o tempo de síntese [45]. Com esta operação o período de indução e a etapa de nucleação podem ser completamente anulados.

4.6 Modificações pós-síntese

Depois de sintetizados, os zeólitos podem sofrer diversos tratamentos pós-síntese de forma a adaptá-los à aplicação pretendida. Esses tratamentos são efectuados de forma a melhorar a sua estabilidade térmica, hidrotérmica e química (como no caso da produção de do zeólito USY [1]), produzir centros activos ácidos (formas protonadas dos zeólitos [46]), centros activos básicos (por exemplo zeólitos nas formas alcalinas [47] ou com partículas intercristalinas de óxido de cério [48]), substituição isomórfica pós-síntese do alumínio por outros elementos (como o boro [49]), ou outros tipos de tratamento.

5. Peneiros Moleculares

5.1 Introdução

Num artigo recente [50], Stacey I. Zones e Mark E. Davis referem que as quatro áreas com maior potencial de desenvolvimento no campo dos peneiros moleculares são (ordem aleatória):

- 1- Peneiros moleculares baseados em óxidos inorgânicos com diversas geometrias de coordenação (possuem elementos com geometria de coordenação superior à tetraédrica).
- 2- Novos métodos de incorporação de elementos em pequenas quantidades (mas cataliticamente activos) nas redes dos peneiros moleculares.
- 3- Novas topologias 3D baseadas no desenvolvimento/desenho de novos agentes estruturantes mais específicos.
- 4- Peneiros moleculares em que a rede é constituída por moléculas orgânicas.

O trabalho desta tese, síntese e caracterização de titanossilicatos cristalinos e microporosos em que o titânio se encontra nomeadamente em coordenação octaédrica (octaedros de TiO_6) e o silício em coordenação tetraédrica (tetraedros de SiO_4), insere-se precisamente no primeiro ponto desta lista. Esta área de óxidos inorgânicos com diversas geometria de coordenação será discutido no ponto 5.2.

Considerando a incorporação de elementos em pequenas quantidades nas redes dos peneiros moleculares o exemplo mais representativo é a incorporação de Ti(IV) (0.1 a 2.5% do Si) em coordenação tetraédrica na silicalite (topologia MFI) efectuada por Taramasso et al. em 1983 [51]. Este peneiro molecular com incorporação de titânio é denominado TS-1 (Titanium Silicalite). A enorme importância científica e tecnológica do TS-1 deve-se às suas excelentes propriedades catalíticas no campo da oxidação de compostos orgânicos com peróxido de hidrogénio (ver o excelente artigo de revisão sobre catálise orgânica

nos zeólitos efectuado por Paul B. Venuto [52]). Estas propriedades catalíticas resultam da grande dispersão do titânio na rede cristalina do TS-1 (cada Ti^{4+} está rodeado por quatro Si^{4+} e isolado dos outros por sequências longas de Si-O-Si-O) e da hidrofobicidade deste material, o que permite a utilização do peróxido de hidrogénio como agente oxidante [53]. A síntese do TS-1 e a descoberta das suas capacidades catalíticas levaram ao desenvolvimento da incorporação de Ti (IV) noutros zeólitos como nos casos do ZSM-5 (também denominado TS-1) [54], ZSM-11 (TS-2) [55], zeólito β (Ti- β) [56, 57] e ZSM-12 (Ti-ZSM12) [58]. Também já foi referida a incorporação de Ti(IV) em SAPO's (em diversos SAPO's [59] e no $SAPO_4-5$ - TAPSO-5 [60]) e em $AlPO_4$'s (em diversos $AlPO_4$'s [61], no $AlPO_4-5$ - TAPO₄-5 e no $AlPO_4-11$ - TAPO₄-11 [62]), bem como em materiais mesoporosos tipo M41S [63, 64]. Em todos estes materiais, o titânio encontra-se em coordenação tetraédrica. Para além do titânio existem referências na literatura sobre a incorporação em zeólito e em peneiros moleculares de outros elementos de transição com propriedades de redox como o ferro [65, 66], o vanádio [67- 71] e o cobalto [72]. Nas referências [3] e [11] encontram-se diversos exemplos de outros elementos (Ga, Be, B, Ge, ...) que já foram incorporados nas redes de peneiros moleculares.

No domínio das novas topologias 3D continua o desenvolvimento/desenho de novos agentes estruturantes mais específicos que favoreçam a cristalização de novos silicatos. Exemplos recentes são a obtenção de um novo borossilicato, CIT-1 [73], com um sistema de canais de $12\ 6.4 \times 7.0^* \leftrightarrow 12\ 6.8^* \leftrightarrow 10\ 5.2 \times 5.8^*$ (primeiro sistema de canais 3D com janelas de 12 lados e de 10 lados que se interceptam); e o desenvolvimento de um agente estruturante extremamente selectivo para a cristalização da topologia MEL [74].

Nos peneiros moleculares em que a sua rede é constituída por moléculas orgânicas há a referir o trabalho efectuado por J. D. Wuest et. al [75], no qual são referidos e apresentados diversos tipos de peneiros moleculares orgânicos. Estes materiais são muito menos estáveis do que os inorgânicos [76, 50]. Em 1996 apareceram, pelo menos, mais duas referências sobre materiais deste género. Numa delas é referida a síntese de ciclossacarídeos que quando cristalizados

formam nanotubos com aberturas de $\approx 11 \text{ \AA}$ [77]. No outro artigo é apresentado um peneiro molecular orgânico produzido a partir de calixerenos [78].

5.2 Peneiros moleculares de óxidos inorgânicos com diversas geometrias de coordenação

Embora o campo dos peneiros moleculares esteja desde sempre muito centrado nas redes 3D constituídas por elementos em coordenação tetraédrica como os zeólitos, os AlPO_4 's e materiais relacionados, ultimamente tem aparecido na literatura científica, com uma frequência cada vez maior, uma série de novos materiais microporosos em cuja rede existem elementos com número de coordenação superior a quatro [29, 50, 79]. Alguns destes materiais são minerais enquanto que outros são materiais sintéticos com e sem análogos naturais.

Dentro dos minerais o exemplo mais extraordinário é o da *cacoxenite*, um fosfato de Fe (III) mineral, altamente hidratado, com uma composição química ideal de $[\text{AlFe}_{24}\text{O}_6(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\cdot 51\text{H}_2\text{O}$, com uma rede 3D constituída por octaedros de $[\text{FeO}_6]^{3-}$ e $[\text{AlO}_6]^{3-}$ e tetraedros de SiO_4 e $[\text{AlO}_4]^-$, e que possui um sistema de canais unidimensional com uma abertura de poros circulares de $\sim 14.2 \text{ \AA}$ [80], um dos maiores canais conhecidos em minerais. Num artigo de revisão J. V. Smith [31] apresenta mais alguns exemplos de minerais com estruturas microporosas.

No caso dos peneiros moleculares isoestruturais com minerais há a referenciar os materiais OMS-1 e OMS-2 (Octahedral Molecular Sieves) desenvolvidos por S. L. Suib et al. em 1992 [30-87]. Estes peneiros moleculares, sintetizados por via hidrotérmica a $150\text{-}180^\circ\text{C}$ durante mais de dois dias e em condições alcalinas, são óxidos de manganésio de valência mista (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}) com estruturas equivalentes aos minerais *todorokite* (OMS-1) e *hollandite* (OMS-2). As suas estruturas são constituídas por octaedros de MnO_6 que se interligam compartilhando vértices e lados, formando um sistema de túneis unidimensional. Quando dois octaedros se interligam em cada lado dos túneis, formando assim uma janela de 2×2 (janela constituída por oito octaedros) com uma abertura de 4.6 \AA , obtém-se o OMS-2. No caso da janela ser 3×3 , janela com doze octaedros e abertura de 6.9 \AA , obtém-se o OMS-1. Assim, estes peneiros moleculares são

constituídos só por átomos em coordenação octaédrica. Estes materiais são estáveis até 600 °C.

Outro exemplo é o apresentado por K. Lii e P. Shih [88] que em 1994 publicaram a síntese de dois peneiros moleculares de Co (II), $\text{NaCo}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ e $\text{NaCo}_3(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)_2$, análogos ao mineral *alluandite*. A sua estrutura é constituída por cadeias infinitas de octaedros de CoO_6 , as quais se interligam compartilhando lados entre si. Estas cadeias são unidas por grupos de XO_4 e HXO_4 ($\text{X} = \text{P}$ e As , X em coordenação tetraédrica) e formando uma rede tridimensional com dois tipos de canais ao longo do eixo c , sendo um ocupado por cátions Na^+ e o outro por grupos hidroxilo.

Dentro dos materiais sintéticos sem análogos naturais há a considerar dois grandes grupos: os molibdofosfatos [29, 89-90] e os vanadofosfatos [34, 36, 91-93]. No caso dos molibdofosfatos a sua rede 3D é formada por octaedros (MoO_6) e por tetraedros (PO_4), encontrando-se o molibdénio num estado de oxidação menor do que 6+ e o fósforo no estado de oxidação 5+. No caso dos vanadofosfatos, para além de estruturas 3D formadas por octaedros (VO_6) e tetraedros (PO_4) [34], também se obtêm estruturas constituídas por pirâmides de base quadrada (VO_5) e tetraedros (PO_4) [36], bem como por octaedros (VO_6), pirâmides quadradas (VO_5) e tetraedros (PO_4) [91]. Nestes peneiros moleculares o vanádio encontra-se geralmente no estado de oxidação 4+.

Existem outros peneiros moleculares em que aparecem cátions de metais de transição ocupando posições na rede em coordenação superior à tetraédrica como por exemplo estruturas formadas por octaedros de NiO_6 , bipirâmides trigonais de AlO_5 e tetraedros de PO_4 [94]; octaedros de GaO_6 , bipirâmides trigonais de GaO_5 e tetraedros de PO_4 [95]; octaedros de GaO_6 , tetraedros de GaO_4 e de PO_4 [96]; octaedros de VO_6 e tetraedros de AsO_4 [97].

Num artigo recente [98] é apresentado um conjunto de silicatos com estruturas formadas por redes 3D, constituídas só por silício e com a particularidade de este se encontrar quer em coordenação tetraédrica quer em coordenação octaédrica formando assim uma rede aniónica. Estes materiais foram sintetizados a pressões muito elevadas (>4 GPa) e um deles, com uma relação de Si

tetraédrico/Si octaédrico igual a cinco, possui um sistema de canais com janelas de 12 lados.

5.3 Titanossilicatos

Os titanossilicatos formam uma classe importante de materiais com ocorrência natural e sintética. Na maior parte dos materiais, o titânio adota uma coordenação octaédrica e o silício uma coordenação tetraédrica. Na natureza, as estruturas de titanossilicatos são na sua grande maioria fases densas, como por exemplo a *ramsayite* ou *lorenzenite* ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) [99]. No entanto, existem alguns minerais cuja estruturas são formadas por redes 3D abertas com propriedades de peneiros moleculares mas, infelizmente, os seus depósitos são muito raros. A *zorite*, um titanossilicato alcalino descoberto em pequenas quantidades na Rússia no maciço de Lovozero, na Península de Kola, por Mer'kov et al. em 1973 [100], é um excelente exemplo destes materiais. A sua estrutura foi determinada por Belov e Sandomirskii em 1979 [101] que estabeleceram a fórmula química para a célula unitária de $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O}, \text{OH})_5] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. A *zorite* pode ser descrita por uma rede 3D, muito desordenada, constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 , octaédricas de TiO_6 e semi-octaédricas (ou piramidais quadradas) de TiO_5 . Ela possui um sistema de canais bidimensional: dois conjuntos de canais ortogonais são definidos por anéis elípticos de 12 lados (8 Si e 4 Ti) e circulares de 8 lados (8 Si), com diâmetros mínimos de 4.6 e 4.3 Å, respectivamente. Outros exemplos são os minerais *penkviksite* ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [102, 103], *vinogradovite* ($\text{Na}_8[\text{Ti}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{52}]$) [104] e a família da *nenadkevichite* e *labuntsovite* ($((\text{Na}, \text{Ca})[(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) [105], que pela sua estrutura podem ser considerados peneiros moleculares de poros pequenos.

A síntese de um peneiro molecular que continha titânio foi apresentada pela primeira vez por Young em 1967 [106]. Enquanto que estes materiais foram denominados "zeólitos de titânio", relatórios posteriores indicaram que as fases destes materiais eram demasiado densas para serem peneiros moleculares [1, 4, 54]. Mais nenhuma referência sobre "zeólitos de titânio" apareceu na literatura científica até 1983, quando foi referenciada a incorporação de Ti(IV) na

silicalite por Taramasso et al. em 1983 [51]. Desde então, já foi efectuada a incorporação de Ti(IV) em diversos peneiros moleculares (ver pág. 38).

A primeira referência de peneiros moleculares que incorporam uma fracção substancial de titânio na sua estrutura foi descrita por Kuznicki em 1989 [26]. Nessa patente, ele descreve a síntese de um titanossilicato, que denominou ETS-10, de composição química ideal $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}):\text{TiO}_2:5\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$ (em termos de óxidos), o qual apresenta propriedades de permuta iónica e de adsorção características de materiais microporosos: consegue adsorver diversos tipos de moléculas cujo diâmetro cinético seja inferior a 8 \AA , por exemplo trietilamina (7.8 \AA). Estas propriedades indicam que se trata de um peneiro molecular de poros largos (cerca de 8 \AA), similares aos dos zeólitos X e Y. Noutra patente [24], ele apresenta a síntese de outro titanossilicato, ETS-4, de composição química ideal $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}):\text{TiO}_2:2.5\text{SiO}_2:x\text{H}_2\text{O}$, que também possui capacidades de permuta iónica e de adsorção, mas com uma dimensão de poros inferior (cerca de 4 \AA), similares aos do zeólito A. O difractograma de raios-X de pós do ETS-4 é semelhante ao do mineral zorite, o que indica que deve ter uma estrutura semelhante. Tanto o ETS-4 como o ETS-10 são peneiros moleculares nos quais o titânio se encontra em coordenação octaédrica e o silício em coordenação tetraédrica. Um estudo mais detalhado destes materiais foi apresentada por Kuznicki et al. em 1992 [107] (ano de início desta tese), no qual os dados de adsorção confirmam as características de peneiros moleculares de poros pequenos e de poros largos para o ETS-4 e para o ETS-10, respectivamente. Enquanto que a estrutura do ETS-4 colapsa entre 200 e 300 °C, o ETS-10 possui uma estabilidade térmica superior pois a sua estrutura só colapsa a cerca de 650 °C. Neste artigo é afirmado que a estrutura do ETS-10 é composta por cadeias infinitas de octaedros (TiO_6), encontrando-se estas interligadas por anéis de tetraedros (SiO_4), formando uma rede tridimensional com sistema de canais segundo as três direcções cristalográficas que se interceptam. Embora isto seja afirmado, não é apresentado um estudo estrutural que justifique estas conclusões. A síntese e o estudo estrutural do ETS-10 é o tema central desta tese, durante a qual se viria a determinar a estrutura do ETS-10 [32, 108, 109] que é apresentada no Capítulo IV. O estudo da sua síntese é apresentado no Capítulo III.

O ETS-10 está a ser comercializado como agente desidratador em aparelhos de ar condicionado “verdes” isentos de clorofluorcarbonos [110-112]. Outras aplicações possíveis são como catalisador para a desidratação de álcoois [113], agente adsorvente para a remoção de compostos orgânicos voláteis [114] e suporte de ruténio [115] e de cobalto [116] para sínteses de Fischer-Tropsch.

Par além do ETS-4 e ETS-10, Kuznicki et al. efectuaram a patente de materiais semelhantes ao ETS-10, em que é realizada, durante a síntese, a substituição isomórfica do silício por alumínio na rede do ETS-10 [117, 118]. Estes materiais, com diferentes graus de substituição de Si por Al, foram denominados de ETAS-10 (Engelhard TitaniumAluminiumSilicates). Embora tenham uma estrutura semelhante à do ETS-10 [119, 120], a presença do alumínio em coordenação tetraédrica ($[\text{AlO}_4]^{5-}$) provoca um aumento da carga aniónica da rede e uma alteração das suas propriedades em comparação com as do ETS-10, como por exemplo um aumento da capacidade de permuta iónica. Os estudos das capacidades de permuta iónica destes materiais levaram à realização de uma patente específica da aplicação do ETAS-10 para a remoção de metais pesados da água [121]. Em relação ao ETS-10 e ao ETAS-10 também apresentaram um estudo de permuta iónica com o Fe (III) [122].

Além da incorporação do alumínio, Kuznicki et al. (1991) descrevem a síntese de titanossilicatos cristalinos microporosos com incorporação de outros iões metálicos, quer em coordenação octaédrica (Nb, Zr, Cr, Ce), quer em coordenação tetraédrica (Ga, Fe, P), na rede cristalina do ETS-10 [123-125]. Estes materiais exibem padrões de difracção de raios-X de pós semelhantes ao do ETS-10, o que leva a crer que possuem estruturas análogas. A síntese de um novo peneiro molecular denominado AM-6 (Aveiro-Manchester nº 6), com a estrutura do ETS-10, na qual os octaedros de TiO_6 são substituídos pelos de VO_6 , foi efectuada recentemente por J. Rocha et. Al [126].

Mais ou menos ao mesmo tempo que Kuznicki referia a síntese do ETS-10 e do ETS-4, Chapman e Roe descreveram a síntese e caracterização de três titanossilicatos [127, 128], entre os quais um material idêntico ao ETS-4. Em relação aos outros dois, um é análogo do mineral *vinogradovite* e o outro é análogo do mineral *pharmacosiderite*. Sobre este ultimo, Stucky et al.

apresentaram um estudo estrutural de cristal único [129]. Estes materiais parecem ser do tipo de peneiros moleculares com poros pequenos mas não são apresentados estudos de adsorção que possam confirmar estas propriedades.

Recentemente, foram descritas as sínteses e as estruturas de dois novos titanossilicatos. Num dos casos, apresentado por Poojary et al. em 1994 [130], o titanossilicato de sódio, de composição química ideal $\text{Na}_2[\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possui uma estrutura constituída por uma rede 3D, formada a partir de tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 , a qual define um sistema de canais unidimensional com anéis de 8 lados, encontrando-se os canais praticamente bloqueado com cátions Na^+ . No outro caso, apresentado por Roberts et al. em 1996 [131], o titanossilicato de sódio tem a composição química ideal $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e foi denominado JDF-L1. Trata-se um material lamelar (rede bidimensional) em que o número de coordenação do titânio é 5, formando pirâmides de base quadrada de TiO_5 . Este último é igual ao titanossilicato AM-1 por nós sintetizado em 1995 [108], como é demonstrado no Capítulo V, aquando da caracterização do AM-1.

Por fim, há a referir a síntese de um conjunto de materiais titânio-nióbio-silicatos com uma estrutura análoga à nenadkevichite apresentados por Rocha et al. em 1996 [132, 133]. A rede destes materiais é constituída por cadeias infinitas de octaedros (NbO_6 , TiO_6) que são interligadas por anéis quadrados de tetraedros de SiO_4 , formando uma estrutura com um sistema de canais unidimensional, com anéis de 8 lados. Um dos materiais preparados não possui nióbio.

A síntese e caracterização de quatro novos titanossilicatos, AM-1, AM-2, AM-3 e AM-4 [134], é apresentada no Capítulo V.

6. Bibliografia

- [1] D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1984).
- [2] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, "Catálise Heterogênea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
- [3] R. Szostak, "Molecular Sieves Principles of synthesis and identification", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- [4] R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press Inc., London (1982).
- [5] A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, **17**, 120 (1756).
- [6] M. E. Davis, R. F. Lobo, "Zeolite and Molecular Sieve Synthesis", *Chem. Mater.*, **4**, 4, pp 756 (1992).
- [7] H. Eichhorn, *Ann. Phys. Chem. Poggendorff*, **105**, 126 (1858).
- [8] J. J. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Routledge and Sons, London (1932).
- [9] R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 130 (1945).
- [10] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 127 (1948).
- [11] W. M. Meier, D. H. Olson & Ch. Baerlocher "Atlas of Zeolite Structure Types", *Zeolites*, **17**, 1/2 (1996).
- [12] J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires & J. E. Boyle, in *Actes Du Deuxieme Congres International De Catalyse, Technip, Paris*, p. 2055 (1960), citado em W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84B**, 1375 (1994).
- [13] P. B. Weisz, V. J. Frillette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 342 (1960).
- [14] V. J. Frillette, P. B. Weisz & R. L. Golden, *J. Catal.*, **1**, 30 (1962).
- [15] P. B. Weisz, V. J. Frillette, R. W. Maatman & E. B. Mower, *J. Catal.*, **1**, 307 (1962).
- [16] S. T. Wilson, S. Oak, B. M. Lok, E. M. Flanigen & Plains, W., *U. S. Patent* 4.310.440 (1982).
- [17] B. M. Lok., C. A. Messina, R. T. Gajek., T. R. Cannan & E. M. Flanigen, *U. S. Patent* 4.440.871 (1984).
- [18] S. T. Wilson, S. Oak & E. M. Flanigen, *U. S. Pat.* 4.567.029 (1986).
- [19] Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R. and Flanigen, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
- [20] R. M. Dessau, J. L. Schlenker and J. B. Higgins, *Zeolites*, **10**, 522 (1990).

- [21] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*, **331**, 698 (1988).
- [22] M. Estermann, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche and H. Kessler, *Nature*, **352**, 320 (1991).
- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [24] S. M. Kuznicki, *Eur. Patent Appl.* 0 372 132 A1 (1988).
- [25] Kuznicki, S. M., *U.S. Patent* 4.938.989 (1990).
- [26] S. M. Kuznicki, *US Patent* 4 853 202 (1989).
- [27] S. M. Kuznicki, *US Patent* 5 011 591 (1991).
- [28] P. W. Blosser, S. M. Kuznicki, *US Patent* 5 453 263 (1995).
- [29] R. C. Haushalter & L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **4**, 31 (1992).
- [30] Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter & C. L. O'Young, *Science* **260**, 511 (1993).
- [31] Joseph V. Smith, *Chem. Rev.*, **88**, 149 (1988).
- [32] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Nature*, **367**, 347 (1994).
- [33] T. J. McCarthy, T. A. Tanzer & M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1294 (1995).
- [34] (a) X. Bu, P. Feng & D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1337 (1995).
- (b) M. I. Khan, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, C. Tao & J. Zubieta, *Chem. Mater.*, **7**, 593 (1995).
- [35] J. M. Bennett, J. M. Cohen, G. Artiolo, G. Pluth & J. V. Smith, *Inorg. Chem.*, **24**, 188 (1985).
- [36] (a) V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter & J. Zubieta, *Chem. Mater.*, **5**, 1595 (1993).
- (b) M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta & J. L. Dye, *Chem. Mater.*, **8**, 43 (1996).
- [37] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins & R. von Ballmoos, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", *Zeolites*, **16**, 5/6 (1996).
- [38] W. J. Mortier, "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites", Butterworths, London (1982).
- [39] W. M. Meier & D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", 3rd ed., Butterworth (1992).
- [40] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954).
- [41] A. Cheetam & P. Day, "Solid State Chemistry Compounds", 234, Clarendon Press, Oxford (1992).

- [42] E. P. Feijen, J. A. Martens, P. A. Jacobs, , *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84A**, 3 (1994).
- [43] J. L. Guth, P. Caullet, A. Seive, J. Patarin and F. Delprato, in "Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves", Eds. Barthomeuf et al., Plenum Press, New York (1990).
- [44] D. E. W. Vaughan, in "Catalysis and Adsorption by Zeolites", Eds. G. Ohlmann, H. Pfeifer and R. Fricke, Elsevier, Amsterdam (1991).
- [45] Gonthier, S., Thompson, R. W., "Effects of seeding on zeolite crystallisation, and the growth of seeds", in "Advanced Zeolite Science and Applications", J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge and J. Weitkamp editors, Elsevier Science B. V. (1994).
- [46] A. Corma, *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995).
- [47] H. Hattori, *Chem. Rev.*, **95**, 537 (1995).
- [48] J. C. Kim, H. X. Li, C Chen, M. E. Davis, *Microporous Materials*, **2**, 413 (1994).
- [49] S. Han, K. D. Schmitt, S. E. Schramm, P. T. Reischman, D. S. Shihabi and C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4118 (1994).
- [50] S. I. Zones e M. E. Davis, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1**, 1, 107 (1996).
- [51] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *U.S. Patent*, 4.410.501 (1983).
- [52] Paul. B. Venuto, *Microporous Materials*, **2**, 297 (1994).
- [53] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 413 (1987).
- [54] G. Bellussi, F. Buonomo, C. Curmo, A. Esposito, G. Perego, M Taramasso, *New Devel. Zeol. Sci. and Tech.*, eds. Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward, 129 (1986).
- [55] J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **58**, L1 (1990).
- [56] M. Camblor, A. Corma, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8**, 589 (1992).
- [57] T. Blasco, M. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11806 (1993).
- [58] A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 236 (1995).
- [59] B. Lok, B. Marcus, E. Flanigen, *Eur. Patent Appl.* 0 161 488 (1985).
- [60] A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 228 (1995).
- [61] B. Lok, B. Marcus, E. Flanigen, *Eur. Patent Appl.* 0 121 232 (1984).
- [62] N. Ulagappan, V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 373 (1995).
- [63] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, 147 (1994).
- [64] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).

- [65] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today*, **6**, 329 (1991).
- [66] R. Kumar, P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 41 (1991).
- [67] P. R. H. P. Rao, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **137**, 225 (1992).
- [68] K. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1491 (1994).
- [69] K. Reddy, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1613 (1992).
- [70] N. Venkatathri, S. G. Hedge, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 151 (1995).
- [71] P. Kumar, R. Kumar, B. Pandey, *Synlett*, 289 (1995).
- [72] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. Hurshouse & J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 6, 639 (1994).
- [73] R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- [74] O. Terasaki, T. Oshuna, H. Sakuma, D. Watanabe, Y. Nakagawa, R. C. Medrud, *Chem. Mater.*, **8**, 463 (1996).
- [75] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 12119 (1994).
- [76] J. S. Moore, *Nature*, **374**, 495 (1995).
- [77] P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **2**, 5, 580 (1996).
- [78] J. Pérez-Adelmar, H. Abraham, C. Sánchez, K. Rissanen, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 9, 1009 (1996).
- [79] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science*, **259**, 1558 (1993).
- [80] P. B. Moore, J. Shen, *Nature*, **306**, 356 (1983).
- [81] Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter & C. L. O'Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**, 1213 (1992).
- [82] R. N. DeGuzman, Y. F. Shen, B. R. Shaw, S. L. Suib, C. L. O'Young, *Chem. Mater.*, **5**, 1395 (1993).
- [83] S. L. Suib, L. E. Iton, *Chem. Mater.*, **6**, 429 (1994).
- [84] Y. F. Shen, S. L. Suib & C. L. O'Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11020 (1994).
- [85] D. T. Fortin, A. Awaluddin, E. J. Neth, W. S. Willis, S. L. Suib & C. L. O'Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2211 (1994).
- [86] N. Duan, S. L. Suib & C. L. O'Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1367 (1995).
- [87] Y. G. Yin, W. Q. Xu & S. L. Suib, *Inorg. Chem.*, **34**, 4187 (1995).
- [88] K. H. Lii & p. F. Shih, *Inorg. Chem.*, **33**, 3028 (1994).

- [89] L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, G. P. Goshorn & R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8182 (1990).
- [90] L. A. Meyer & R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.*, **32**, 1579 (1993).
- [91] V. Soghomonian, Q. Chen, R. Haushalter, J. Zubieta & J. O'Connor, *Science*, **259**, 1596 (1993).
- [92] V. Soghomonian, Q. Chen, R. Haushalter & J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 4, 610 (1993).
- [93] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor & Y. S. Lee, *Chem. Mater.*, **5**, 1690 (1993).
- [94] L. M. Meyer & R. C. Haushalter, *Chem. Mater.*, **6**, 349 (1994).
- [95] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. G. Puebla, A. M. Bravo & A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 843 (1995).
- [96] A. M. Chippindale, R. I. Walton & C. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1261 (1995).
- [97] R. C. Haushalter, L. Meyer & S. Dhingra, *Inorganica Chimica Acta*, **218**, 59 (1994).
- [98] R. M. Hazen, R. T. Downs & Larry W. Finger, *Science*, **272**, 1769 (1996).
- [99] M. R. Sundberg, M. Lehtinen, R. Kivekäs, *Amer. Min.*, **72**, 173 (1987).
- [100] A. N. Mer'kov, A. P. I. V. Bussen, E. A. Goiko, E. A. Kul'chitskaya, Y. P. Men'shikov & A. P. Nedorezova, *Zap. Vses. Mineralog. O-va*, **102**, 54 (1973).
- [101] N. V. Belov, P. A. Sandomirskii, *Sov. Phys. Crystallorg.*, **24**, 6, 686 (1979).
- [102] I. V. Bussen, Y. P. Men'shikov, A. N. Mer'kov, A. P. Nedorezova, Y. I. Uspenskays & A. P. Khomyakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **217**, 126 (1974).
- [103] S. Merlino, M. Pasero, G. Artioli, A. P. Khomyakov, *Amer. Min.*, **79**, 1185 (1994).
- [104] R. K. Rastsvetaeva, V. I. Andrianov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **29**, 403 (1984).
- [105] P. G. Perrault, C. Boucher, J. Vicat, E. Cannillo & G. Rossi, *Acta Cryst., Sect. B*, **29**, 1432 (1973).
- [106] D. A. Young, *U.S. Patent* 3.329.480 e 3.329.481 (1967).
- [107] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst & M. Mansour, in "Synthesis of Microporous Material, Vol. I - Molecular Sieves", eds. Mario. L. Occelli & Harry Robson, Van Nostrand Reinhold, p 426 (1992).
- [108] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Philos. Mag. B*, **71**, 5, 813 (1995).
- [109] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. McKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **98**, 258-259 (1995).
- [110] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, H. M. Garfinkel, *W O. Patent* 93/00152 (1993).

- [111] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, H. M. Garfinkel, *EP* 54489252 (1993).
- [112] P. S. Zurer, *C&E News*, Nov. 15, 12 (1993).
- [113] M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha, *UK Patent application* N° 9.619.336 (1996).
- [114] S. M. Kuznicki, D. Dang, K. A. Thrush, *U. S. Patent* 5 346 535 (1994).
- [115] R. Carli, C. L. Bianchi & V. Ragaini, *Catal. Lett.*, **33**, 1-2, 49 (1995).
- [116] C. L. Bianchi, R. Carli, S. Merlotti & V. Ragaini, *Catal. Lett.*, **41**, 1-2, 79 (1996).
- [117] S. M. Kuznicki, R. J. Madon, G. S. Koermer, A. K. Thrush, *Eur. Patent Appl.* 0 405 978 A1 (1990).
- [118] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, *U. S. Patent* 5.244.650 (1993).
- [119] M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira & J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 9, 1003 (1995).
- [120] M. W. Anderson, J. Rocha, Z. Lin, A. Philippou, I. Orion & A. Ferreira, *Microporous Materials*, **6**, 9, 195 (1996).
- [121] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, *U.S. Patent* 4.994.191 (1991).
- [122] D.A. Sommerfeld, W. R. Ellis, E. M. Eyring, S. M. Kuznicki, K. A Thrush, *J. Phys. Chem*, **96**, 24, 9975 (1992).
- [123] S. M. Kuznicki, *WO Patent* 91/18833 (1991).
- [124] S. M. Kuznicki, *U. S. Patent* 5.208.006 (1993).
- [125] J. Rocha, Z. Lin, A. Ferreira & M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 867-868 (1995).
- [126] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson & O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1/2, 100 (1997).
- [127] D. M. Chapman & A. L. Roe, *Zeolites* **10**, 730 (1990).
- [128] D. M. Chapman, *U.S. Patent* 5.015.453 (1991).
- [129] W. T. A. Harrison, T. E. Gier & G. D. Stucky, *Zeolites*, **15**, 408 (1995).
- [130] D. M. Poojary, R. A. Cahill & A. Clearfield, *Chem. Mater.*, **6**, 12, 2364 (1994).
- [131] M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Shen, W. Pang & R. Xu, *Nature*, **381**, 401 (1996).
- [132] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. Kharlamov & M. W. Anderson, *Chem. Commun.*, 669 (1996).
- [133] J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. P. Esculcas, A. Ferreira & M. W. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14978 (1996).
- [134] Z. Lin, J. Rocha, P. Brandão, A. Ferreira, A. P. Esculcas, J. P. de Jesus, A. Philippou & M. W. Anderson, "Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite and other Titanosilicates", *J. Phys. Chem*, aceite para publicação.



UNIVERSIDADE DE AVEIRO
SERVIÇOS DE DOCUMENTAÇÃO

Capítulo II

Técnicas de Caracterização

Índice do Capítulo II

1. INTRODUÇÃO	53
2. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X	54
2.1. Produção de raios-X	54
2.2. Lei de Bragg	54
2.3. Cristais	56
2.3.1. Redes de Bravais	56
2.3.2. Elementos de simetria, classes de cristais, e grupos espaciais	57
2.3.3. Índices de Miller	58
2.4. Factores de estrutura F_{hkl} e intensidades I_{hkl}	60
2.5. Difracção de raios-X de pós	61
2.6. Condições experimentais	62
3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	63
3.1. Interações do feixe de electrões com a amostra	64
3.2. TEM e HREM	67
3.3. SEM	69
3.4. Condições experimentais	70
4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	72
4.1. Spin nuclear e momento angular de spin nuclear	72
4.2. Momento magnético nuclear	75
4.3. Transições de spin nuclear	76
4.4. Experiência típica de RMN	78
4.5. Interações nucleares no estado sólido	80
4.6. Técnicas de RMN de estado sólido	82
4.6.1. Rotação segundo o ângulo mágico	83
4.6.2. Polarização cruzada	84
4.7. Condições experimentais	86
5. OUTRAS TÉCNICAS UTILIZADAS	87
6. BIBLIOGRAFIA	88

1. Introdução

A etapa que se segue à síntese de um determinado material é a sua caracterização química e estrutural [1, 2]. Os vários aspectos da caracterização que se deve ter em conta são:

1. Composição química e homogeneidade na composição da amostra;
2. Impurezas que podem afectar as propriedades químicas;
3. Estrutura, cristalinidade, sistema cristalino, célula unitária, e, quando possível (ou necessário), coordenadas atómicas, ligações, e super-estruturas;
4. A natureza e concentração das imperfeições (defeitos) que influenciam as propriedades.

Neste capítulo apresentam-se de uma forma resumida os princípios teóricos das principais técnicas de caracterização utilizadas para a realização deste trabalho:

- ♦ Difracção de raios-X de pó (DRX);
- ♦ Microscopia electrónica: microscopia electrónica de transmissão (TEM), microscopia electrónica de alta resolução (HREM) e microscopia electrónica de varrimento (SEM);
- ♦ Ressonância magnética nuclear do estado sólido (RMN).

2. Difracção de raios-X

Desde o início deste século que a difracção de raios-X tem desempenhado um papel central na identificação e caracterização de sólidos. Para detalhes pormenorizados sobre este tema existem diversas obras, como por exemplo a de M. M. Woollfson [3] e a de J. P. Glusker et. al [4].

2.1. Produção de raios-X

Os raios-X para experiências de difracção no laboratório são produzidos pelo bombardeamento de um alvo metálico, normalmente de Cu ou de Co, com um feixe de electrões emitidos por um filamento aquecido. Este feixe incidente de electrões vai provocar a ionização de electrões da camada K ($1s$) dos átomos alvo e os raios-X são emitidos quando estas lacunas são ocupadas por electrões das camadas L ($2p$) ou M ($3p$). Isto dá origem às linhas K_α e K_β :

$$L \rightarrow K: K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$$

$$M \rightarrow K: K_{\beta_1}, K_{\beta_2}$$

Quando o número atómico Z do elemento do alvo aumenta a energia da emissão característica também aumenta e o seu comprimento de onda (λ) diminui (Tabela II.1).

Tabela II.1: Comprimento de onda e energia de raios-X

Linha	λ (Å)	Energia (keV)
Cu K_α	1.54178	8.04
Mo K_α	0.71069	17.44

2.2. Lei de Bragg

A descoberta da difracção de raios-X foi efectuada em 1912 por Von Laue, Friedrich e Knipping. Em 1913, W. L. Bragg mostrou que a distribuição angular de

uma radiação dispersa podia ser entendida considerando o feixe difractado como se ele fosse reflectido por famílias de planos que passam através dos pontos da rede cristalina. Esta "reflexão" é análoga à de um espelho, para a qual o ângulo de incidência da radiação é igual ao ângulo de reflexão. Ondas dispersadas por uma dada família de planos da rede estarão em fase somente para alguns ângulos de dispersão (i.e., a diferença nas distâncias percorridas por estas ondas deve ser um número inteiro, múltiplo do comprimento de onda, $n\lambda$ - Figura II.1). Destas considerações, Bragg derivou a famosa equação que possui o seu nome:

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação; n um número inteiro; d a distância perpendicular entre dois planos da rede cristalina; e θ o ângulo complementar do ângulo de incidência do feixe de raios-X. Porque parece que ocorre uma reflexão nestes planos de rede, com o feixe directo desviado de um ângulo 2θ em relação à sua direcção original, os feixes difractados são usualmente referidos como "reflexões".

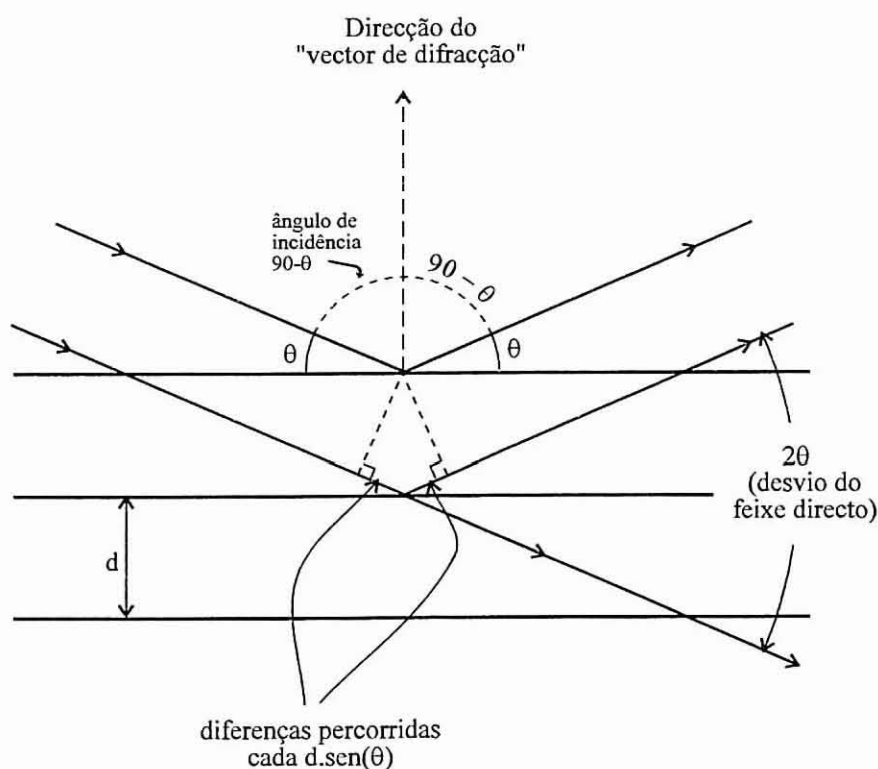


Figura II.1- Diagrama de "reflexão" de raios-X por planos imaginários de pontos da rede cristalina.

2.3. Cristais

Do ponto de vista da cristalografia de raios-X, um cristal é um padrão tridimensional de densidade de electrões. O arranjo interno dos electrões na rede cristalina determina a direcção e a intensidade do feixe de raios-X dispersado. O empacotamento dos átomos no cristal define a simetria da distribuição da densidade de electrões e as dimensões da menor unidade tridimensional do cristal a partir da qual, por translações repetidas desta, se pode recriar o cristal. Esta unidade é referida como célula unitária: o volume mais pequeno que contém toda a informação estrutural e de simetria sobre o cristal. Com o objectivo de definir uma célula unitária cristalográfica em três dimensões é necessário conhecer os vectores de translação \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} nas três direcções que definem um paralelograma e os ângulos interaxiais α , β e γ (entre \vec{b} e \vec{c} , \vec{a} e \vec{c} , e \vec{a} e \vec{b} , respectivamente). Podem definir-se sete sistemas cristalinos baseados nestes seis parâmetros de rede (Tabela II.2).

Tabela II.2- Sistemas cristalinos e redes de Bravais

Sistema	Especificações da célula unitária	Redes de Bravais
Cúbico	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C, F
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R (P)
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$	P

2.3.1. Redes de Bravais

Uma célula primitiva (P) contém um motivo que se repete, o qual pode ser um átomo ou um grupo de átomos, por célula; uma célula centrada contém 2 ou 4. As células centradas possuem simetria de translação dentro da célula. Uma célula de corpo centrado (I) possui motivos iguais na origem (0,0,0) e no seu centro

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, enquanto que uma célula de faces centradas contém motivos iguais na origem e numa (A ou C) ou em todas (F) as suas faces. Os sete sistemas cristalinos dão origem a catorze redes de Bravais, apresentadas na Tabela II.2 e na Figura II.2. Elas podem ser primitivas ou centradas.

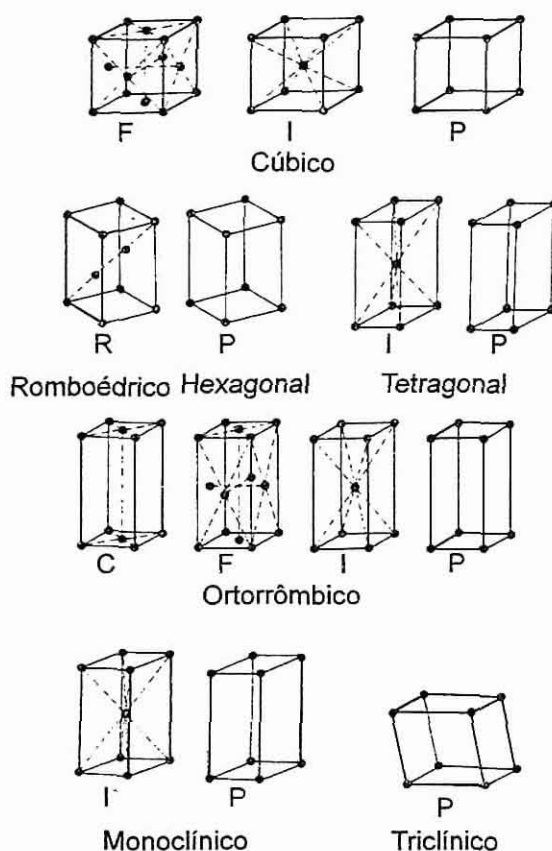


Figura II.2- As catorze redes de Bravais. As letras P, I, F e C, designam o tipo de rede.

2.3.2. Elementos de simetria, classes de cristais, e grupos espaciais

Os tipos de elementos de simetria que podem ser associados com o ordenamento dos átomos numa célula unitária são seis (a seguir ao nome aparece entre parênteses a sua notação alfanumérica):

1. *Centro de simetria* ($\bar{1}$) - para cada átomo na célula unitária com um vector de posição \vec{r} existe outro equivalente localizado a $-\vec{r}$;
2. *Plano de reflexão* (m) - quando se pode definir pelo menos um plano na célula unitária de forma a que uma parte desta seja obtida pela imagem reflectida da outra parte;

3. *Plano de escorregamento* (a, b, c, n, d) - este elemento de simetria é equivalente à combinação de um plano de reflexão com uma translação;
4. *Eixo de rotação* (1, 2, 3, 4, 6) - um ponto é gerado a partir de outro através de uma rotação de $2\pi/R$ ($R=2$ ou 3, 4, 6) em torno de um eixo de rotação;
5. *Eixo em parafuso* (2_1 ; 3_1 , 3_2 ; 4_1 , 4_2 , 4_3 ; 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5) - em geral um elemento de simetria R_D ao longo da direcção a envolve uma rotação de $2\pi/R$ seguida de uma translação de $(D/R) \times \vec{a}$;
6. *Eixo de inversão* ($\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$) - a acção de um elemento de simetria \bar{R} é a de rodar um ponto de um ângulo de $2\pi/R$ em torno de um eixo e de seguida inverte-lo através de um ponto contido no eixo. Como $\bar{1}$ e $\bar{2}$ são equivalentes a um centro de simetria e a um plano de reflexão, respectivamente, não são aqui incluídos como eixos de inversão.

Destes elementos há dois que não são revelados pela estrutura macroscópica dos cristais: o plano de escorregamento e o eixo em parafuso. Os outros 10 elementos de simetria juntamente com as suas 22 combinações possíveis constituem as 32 classes de cristais.

Os elementos de simetria podem ser combinados em grupos sendo possível obter 230 combinações distintas. Cada uma destas combinações é denominada grupo espacial e está listada e descrita no volume I das *Tabelas Internacionais Para Cristalografia de Raios-X*. Cada grupo possui o seu número e pode ser descrito por um nome de acordo com a notação de Hermann-Mauguin. Um exemplo é o grupo nº 18, com o nome $P2_12_12_1$ - este grupo é baseado numa célula unitária ortorrômbica primitiva e possui eixos de rotação ao longo dos três lados da célula; os nomes não aparecem para definir completamente a disposição dos elementos de simetria devido a ser possível um certo número de combinações dos eixos de rotação uns em relação aos outros.

2.3.3. Índices de Miller

Os planos da rede podem ser facilmente percebidos em termos de um exemplo bidimensional. Numa família os planos de rede são paralelos e igualmente espaçados. Os planos cortam os eixos das células em partes fraccionais : $1/1$, $1/2$, $1/3$, ..., $1/n$, ou no infinito (Figura II.3). Os recíprocos destas fracções são os

índices de Miller, e em três dimensões cada plano é identificado por três índices, h, k, l . A distância entre membros adjacentes dos planos hkl é designada por d_{hkl} . Na Figura II.4 é apresentado um exemplo.

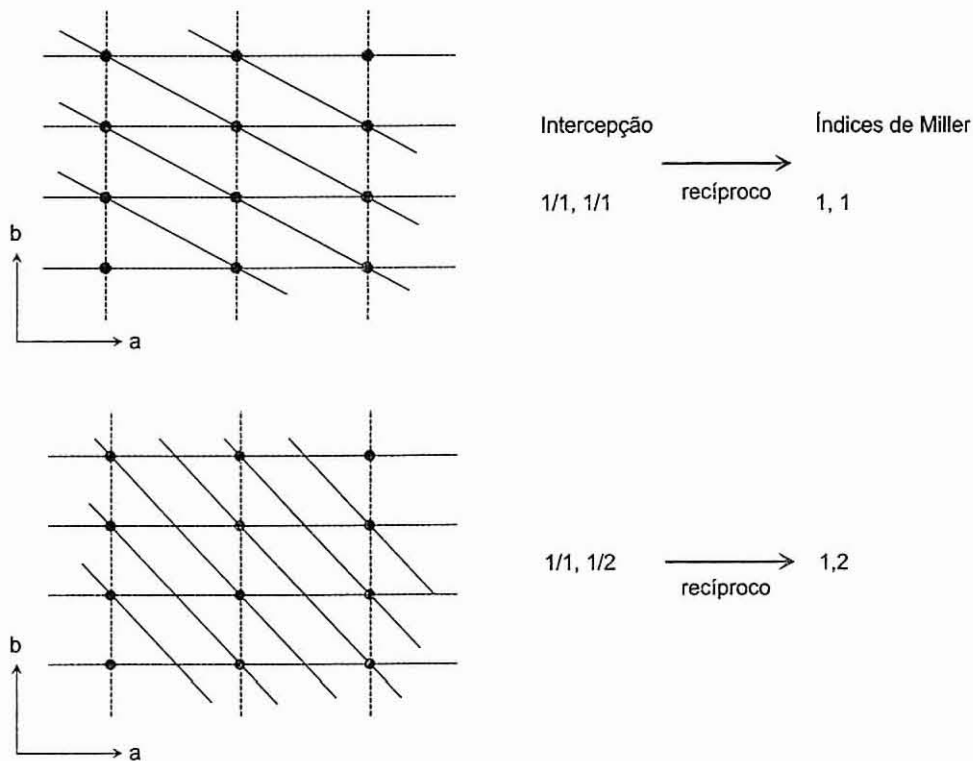


Figura II.3: Índices de Miller para uma rede bidimensional

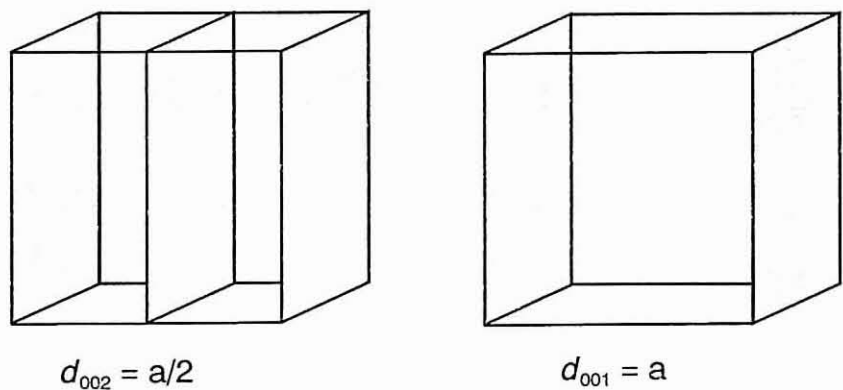


Figura II.4: Índices de Miller para uma rede tridimensional

Substituindo d por d_{hkl} na equação (II.1) obtém-se:

$$\lambda = \frac{2 d_{hkl}}{n} \times \text{sen } \theta \tag{II.2}$$

Como a dispersão dos planos d_{hkl} é indistinta da dos planos $d_{hkl}/2, d_{hkl}/3, \dots$, pode-se escrever a equação de Bragg na seguinte forma:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \times \sin \theta \quad (II.3)$$

Para cada sistema cristalino a distância d_{hkl} está relacionada com os parâmetros da célula ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Por exemplo, para um sistema ortorrômbico a relação é a seguinte:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (II.4)$$

substituindo-se na equação (II.3) obtém-se:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2} \times \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right) \quad (II.5)$$

que nos relaciona os ângulos a que as reflexões aparecem num difractograma com os índices de Miller para um sistema ortorrômbico.

2.4. Factores de estrutura F_{hkl} e intensidades I_{hkl}

Para a determinação de uma estrutura desconhecida por DRX é necessário considerar a relação entre a distribuição atômica numa célula unitária e as intensidades I_{hkl} de uma reflexão de raios-X do plano hkl .

Analisando o que acontece a nível atômico, verifica-se que os raios-X são dispersados pelos electrões dos átomos e acontecem interferências entre os raios-X dispersados de diferentes partes de um átomo. Como consequência, o poder de dispersão ou factor de dispersão f_x diminui com o aumento do ângulo de dispersão, 2θ , e é característico de cada tipo de átomo, sendo proporcional ao seu número atômico.

Para um arranjo de muitos átomos tem que considerar-se as interferências entre as ondas dispersadas por diferentes átomos. Assim, o poder de dispersão de n átomos ou factor de estrutura F_{hkl} segundo o plano hkl é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \times \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (II.6)$$

em que f_j é o factor de dispersão do átomo j de coordenadas fraccionais (x_j, y_j, z_j) , e $\exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$ é o factor de fase [3].

A intensidade de uma reflexão, a propriedade que se consegue medir num difractómetro de raios-X, da família de planos hkl está relacionada com o factor de estrutura segundo a relação:

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \quad (11.7)$$

Se se conhecerem os F_{hkl} para um conjunto completo de reflexões de raios-X pode calcular-se a densidade de electrões ρ em qualquer posição xyz da célula unitária e, assim, as posições atómicas:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \times \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (11.8)$$

em que V é o volume da célula unitária.

2.5. Difracção de raios-X de pós

A difracção de raios-X de cristal único é o método mais poderoso de determinação da estrutura de um cristal porque fornece com muita precisão as posições e intensidades de todas as reflexões, obtendo-se assim as coordenadas atómicas. Mas ele possui um grande senão: é preciso ter cristais suficientemente grandes (cerca de 0.1 mm de lado, embora se consiga aplicar esta técnica a cristais bem menores com o uso de radiação de alta intensidade de um sincrotrão).

No entanto, quando se têm pós microcristalinos a difracção de raios-X continua a ser muito útil para determinações estruturais, especialmente com o grande desenvolvimento dos métodos de refinamento de Rietveld [5, 6] e dos métodos de simulação por computador, por exemplo o refinamento de uma estrutura utilizando análises de minimização dos quadrados das distâncias - DLS (distance least squares analysis) [7] com posterior simulação do difractograma com o programa DIFFaX [8] ou Powder Cell [9]. A estrutura de muitos peneiros moleculares foi resolvida com o auxílio destas técnicas [10, 11]. Para a obtenção de *freeware* relacionado com difracção de raios-X bem como outras informações aconselho a consulta dos seguinte *sites* na *WorldWideWeb*:

- <http://www.unige.ch/crystal/w3v1c/edu.index.html>
- <http://www.icdd.com>

A difracção de raios-X de pós tem várias aplicações [12], entre as quais:

- Identificar um material como amorfo ou cristalino;
- Fornecer informações sobre a ordem atómica ou molecular a grandes distâncias;
- Identificar materiais cristalinos por comparação dos espaçamentos d e intensidades dos picos de difracção com amostras padrão ou com os difractogramas de amostras disponíveis em bases de dados internacionais como a JCPDS ou, para os zeólitos, no programa *ZeoFile* [13];
- Analisar quantitativamente misturas, por comparação das intensidades de linhas características para cada fase;
- Estudar reacções *in situ*;
- Determinar com precisão os parâmetros de rede, utilizando por exemplo o programa *TREOR* [14];
- Confirmar a substituição isomórfica de uma fracção de átomos por outros, através da análise dos parâmetros da célula (como os átomos têm raios diferentes a substituição de um átomo pequeno por um maior provoca uma expansão da célula unitária; um exemplo é o da incorporação de titânio na estrutura dos peneiros moleculares do tipo MEL [15]);
- Determinar a estrutura de um material utilizando métodos de refinamento de Rietveld, utilizando por exemplo o programa *GSAS* [16];.

2.6. Condições experimentais

O difractómetro utilizado para a análise dos diversos materiais sintetizados foi um Rigaku usando radiação $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) e um filtro de Ni.

3. Microscopia electrónica

A microscopia electrónica é a solução ideal, em muitos aspectos, para os problemas advindos da resolução limitada de um microscópio óptico. O poder de resolução de um microscópio está relacionado, entre outras coisas, com o comprimento de onda da radiação usada. Com luz branca ordinária, de comprimento de onda efectivo da ordem dos 550 nm, o poder de resolução chega aos 200 nm [1]. Para além disto, não há forma de melhorar a capacidade de um microscópio óptico. Embora existam radiações electromagnéticas com comprimento de onda muito maior do que o da radiação visível (por ex. raios-X), não existem lentes adequadas para focar este tipo de radiações. Com o conhecimento de que os electrões móveis possuem comprimentos de onda pequenos, e com a descoberta de que um feixe de electrões pode ser focado por um campo magnético, bem como por um campo electrostático, microscópios de muito maior poder de resolução, que fazem uso de feixe de electrões, foram desenvolvidos a partir de 1930. Como os comprimentos de onda típicos dos feixes de electrões são cerca de 10^5 vezes menores do que o comprimento de onda da radiação visível, com o microscópio electrónico é possível obter imagens das estruturas atómicas, se o comprimento de onda for o único factor a determinar o poder de resolução.

Assim, a microscopia electrónica tornou-se uma das ferramenta mais versáteis para o estudo da estrutura dos materiais, para identificar fases novas ou conhecidas, e, simultaneamente, para fornecer informação sobre a composição química das amostras. Normalmente a difracção de electrões e a formação de imagens são utilizadas conjuntamente na microscopia electrónica de transmissão. Imagens de átomos isolados situam-se actualmente nas capacidades dos equipamentos modernos [17]. Os avanços recentes nos instrumentos de varrimento, os quais tiram partido dos electrões retro-dispersados ou electrões emitidos secundariamente, permitem-nos detectar quantidades extremamente pequenas de material, e por isso, mapear a topografia de superfícies de um leque enorme

de materiais (minerais, metais, catalisadores, polímeros, ...). Estas capacidades ainda são mais elevadas com a microscopia electrónica de transmissão e varrimento.

3.1. Interações do feixe de electrões com a amostra

Na microscopia electrónica o feixe de electrões é gerado por emissão termo-iónica num filamento catódico (normalmente de tungsténio ou de LaB_6), acelerado numa coluna através de um campo eléctrico e focado por lentes electromagnéticas. Para uma energia de 100 keV, o comprimento de onda deste feixe é de 0.037\AA .

As lentes electromagnéticas produzem um feixe de electrões paralelo e extremamente fino na posição da amostra. Ao atingir a amostra, a energia cinética é dissipada através de uma série de processos que dão origem a diversos tipos de radiação. Na Figura II.5 mostram-se, esquematicamente, os diferentes tipos de interacção de um feixe de electrões com a amostra de um sólido.

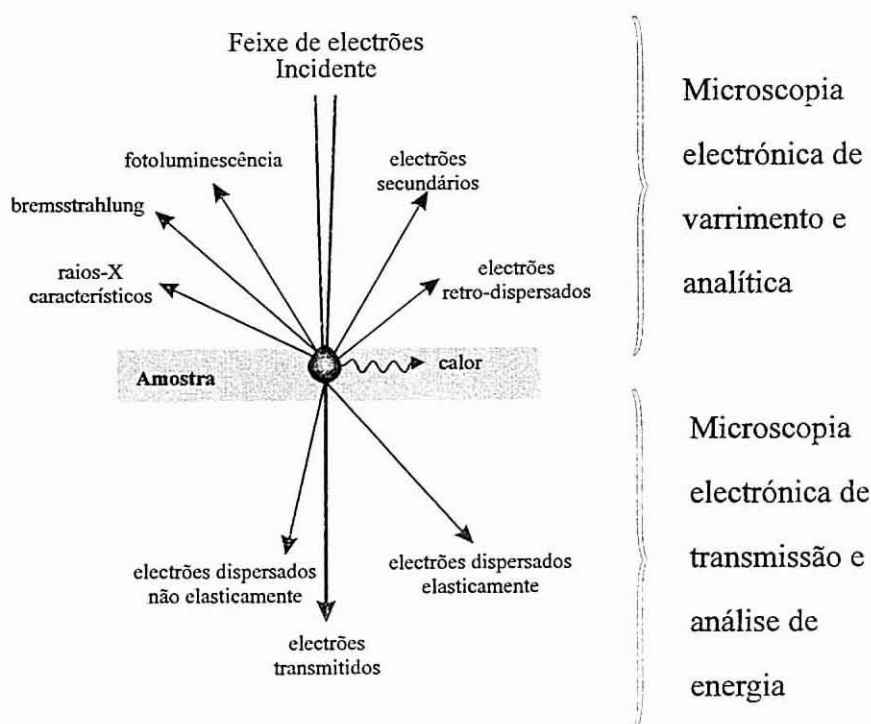


Figura II.5: Diferentes tipos de interacção de um feixe de electrões com um sólido.

Electrões Secundários: O electrão primário (proveniente do feixe) pode interagir como um electrão da amostra ejectando-o com alguma energia cinética. Se o electrão ejectado estava fracamente ligado ele sai com a energia de poucos eV e é denominado electrão secundário (no sentido restrito qualquer electrão ejectado de um átomo da amostra é um electrão secundário, qualquer que seja a sua energia). Como têm pouca energia, os electrões secundários só escapam da amostra e são detectados se forem criados perto da superfície (Figura II.6). Por essa razão, eles são sensíveis à topografia da amostra. Quando os electrões primários interagem com a amostra são dispersados e espalhados. O volume em que os electrões primários interagem com a amostra é geralmente caracterizado por uma forma de cebola (ver Figura II.5). Como a maior parte dos electrões secundários são criados pelo feixe primário antes de este ter possibilidades de ser espalhado, eles possuem elevada sensibilidade espacial. Eles transportam pouca informação química sobre a amostra, mas a sua sensibilidade topográfica e a sua elevada sensibilidade espacial fazem deles a escolha mais frequente para imagens microscópicas. É esta sensibilidade à topografia que torna tão fácil a interpretação de uma imagem gerada a partir dos electrões secundários.

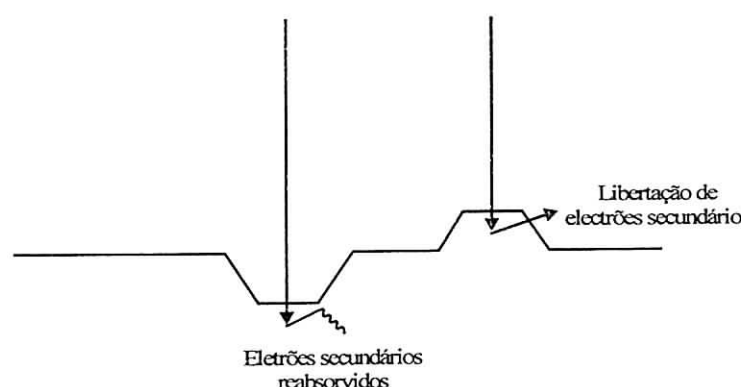


Figura II.6: Ilustração da sensibilidade topográfica dos electrões secundários.

Electrões retro-dispersados: Se o electrão interage com o núcleo dum átomo da amostra, ele pode ser dispersado em qualquer direcção com uma pequena perda de energia. Alguns destes electrões voltarão para trás, muitas vezes depois de sofrerem mais do que uma interacção, permitindo a sua detecção. Estes electrões retro-dispersados são muito mais energéticos do que os electrões secundários e, por isso, podem escapar de uma profundidade maior, possuindo

assim menos informação topográfica do que os anteriores. Mas têm, em compensação, uma vantagem: a influência principal na intensidade do seu sinal é o número atómico médio da amostra no volume de interacção. Quanto maior for o número atómico de um átomo maior é a carga do seu núcleo e mais provável é uma interacção que produza um electrão retro-dispersado. Assim, os electrões retro-dispersados transportam alguma informação sobre a amostra.

Bremsstrahlung: O electrão primário pode também ser dispersado não elasticamente pelo campo coulombico de um núcleo atómico, libertando assim alguma energia. Esta energia pode ser emitida na forma de raios-X, sendo denominada Bremsstrahlung. Como o electrão primário pode perder qualquer quantidade de energia, a distribuição de energia dos raios-X emitidos é continua. Por isso, esta componente do sinal de raios-X é chamada às vezes *continuum*.

Raios-X característicos: Quando um electrão é ejectado de um nível atómico interior por um feixe de electrões de alta energia, o resultado é um ião no estado excitado. Através de um processo de relaxação, este ião excitado liberta energia para voltar ao estado fundamental. O processo mais usual é o de um electrão de uma camada mais exterior passar para a lacuna, havendo repetição destes passos (o electrão que foi ocupar esse lugar também originou uma lacuna). Cada passagem implica a libertação de uma certa quantidade de energia específica, igual à diferença de energia entre os dois níveis. Esta energia é libertada na forma de radiação electromagnética - raios-X no caso das transições de energia elevada envolvendo as camadas mais interiores. A energia desta radiação indica-nos de uma maneira inequívoca de que elemento ela é proveniente, donde a justificação do nome. Como os raios-X conseguem percorrer uma distância muito grande através da amostra e por isso podem ser libertados de uma profundidade em que os electrões primários já estão muito espalhados, esta radiação tem uma resolução espacial muito pobre quando comparada com a dos electrões secundários e retro-dispersados. Mas tem a enorme vantagem de poder ser utilizada para fornecer informações, qualitativas e quantitativas, sobre a composição química do material. Esta microanálise é baseada na série de linhas KLM desta radiação. Esta nomenclatura baseia-se de acordo com a camada que o electrão vai ocupar (K, L, ...) e de que camada ele é proveniente. Por exemplo: se o electrão é proveniente da camada M e passa para a camada K, ele veio de

duas camadas posteriores a K e, por isso, a radiação emitida de raios-X é denominado $K\beta$. Esta nomenclatura está representada no diagrama da Figura II.7, no qual é representado um átomo segundo o modelo clássico de Bohr.

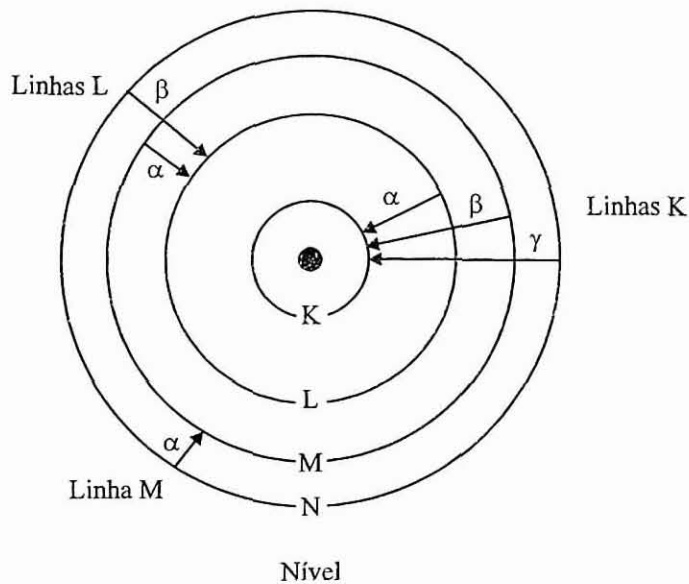


Figura II.7: Nomenclatura das linhas da radiação de raios-X.

A propriedade mais importante dos raios-X é a variação da sua energia com o número atómico. Esta relação é descrita pela lei de Moseley:

$$E = c_1(Z - c_2)^2 \quad (\text{II.9})$$

em que E é a energia dos raios-X, Z é o número atómico, e c_1 e c_2 são os parâmetros para cada tipo de linha. A expressão indica-nos que a energia desta radiação aumenta com o número atómico.

3.2. TEM e HREM

O mecanismo de formação da imagem no microscópio TEM envolve tanto os electrões dispersados elasticamente como os dispersados não elasticamente. Estes electrões vão formar um padrão de difracção, o qual pode ser transformado directamente numa imagem pelas lentes electromagnéticas. Um diagrama esquemático que ilustra o modo de formação da imagem e do padrão de difracção é mostrado na Figura II.8. Tanto o padrão de difracção como a imagem

podem ser projectados num monitor. A energia do feixe electrões num microscópio de transmissão situa-se entre 100 e 400 keV, e deve ser operado num vácuo superior a 10^{-5} atm de forma a minimizar a dispersão do feixe de electrões pelas moléculas do gás e evitar outras problemas como a contaminação do detector e do filamento.

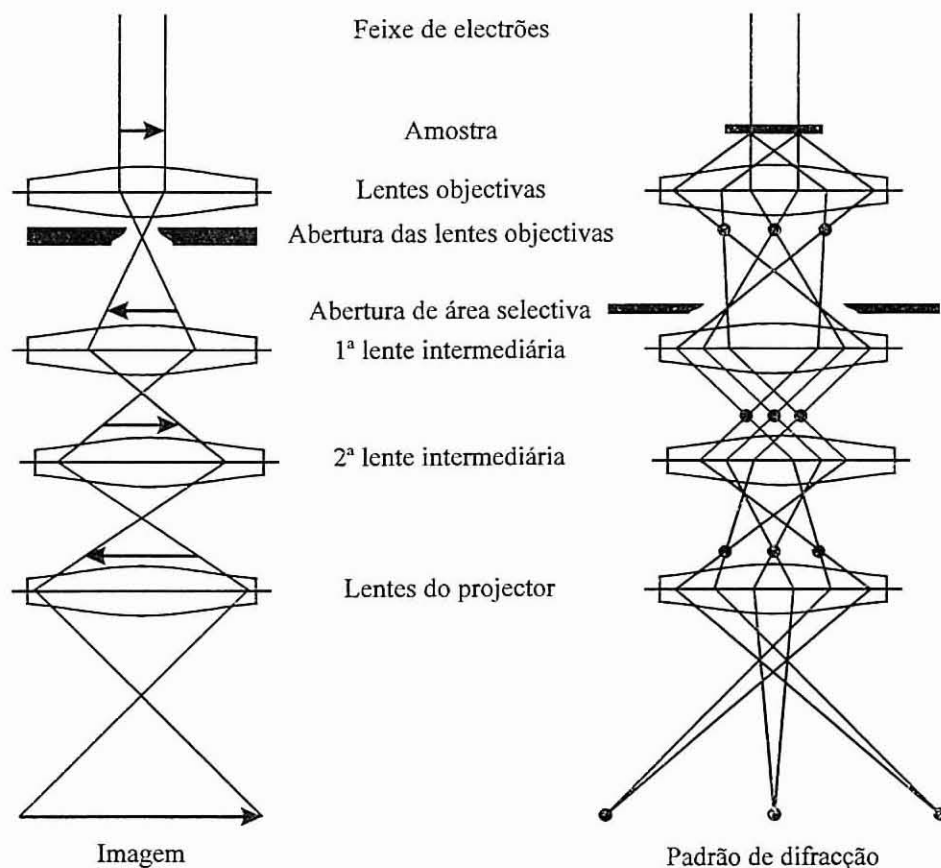


Figura II.8: Princípios de operação de um microscópio de transmissão de electrões [2].

Usando o elevado poder de resolução do microscópio, podem seleccionar-se cristalites individuais de uma amostra de pó e produzir um padrão de difracção de cristal único.

Com muito cuidado e paciência, e com um bom microscópio electrónico é possível obter imagens com resolução atómica. O poder de resolução depende do comprimento de onda e da qualidade da lente objectiva (lente que produz a primeira imagem) segundo a seguinte equação:

$$d_{\min} \propto C_S^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (10)$$

em que C_s é o coeficiente de aberração esférica da lente e λ o comprimento de onda do feixe de electrões. Os vários factores que afectam a qualidade da imagem são a espessura da amostra (cristais, ou zonas dos cristais, extremamente finas - $< 500\text{\AA}$ - são as ideais), o campo angular do feixe difractado que passa através da abertura da objectiva, a extensão da desfocagem (utilizada para obter o contraste desejado), etc. A imagem será dominada pelos átomos mais pesados, pois estes possuem um poder de dispersão superior e a imagem é a projecção da estrutura ao longo da direcção do feixe. E, para além disso, como todos os níveis da amostra serão focados ao mesmo tempo, a interpretação das características da estrutura da amostra é dificultada.

O contraste da imagem na microscopia electrónica advém do:

- i. Contraste de amplitude (as fases do feixe transmitido e difractado não se recombinaem);
- ii. Contraste de fase (o feixe transmitido e difractado recombinaem-se mantendo as suas amplitudes e fases)

Para as espécies cristalinas existe um contraste adicional que advém da forte preferência da dispersão de Bragg em certas direcções bem definidas. A isto é chamado contraste de difracção, que é um caso especial de contraste de amplitude.

De notar que não existe uma forma directa de obter a estrutura da amostra através da imagem. O procedimento a seguir é o de construir modelos estruturais a partir da informação obtida a partir da TEM, da HREM, e de outras técnicas como informação sobre a composição química e RMN e, de seguida, simular o padrões de difracção e comparar com os resultados obtidos. A construção de um modelo razoável é essencial para a determinação da estrutura da amostra [18].

3.3. SEM

Em microscopia electrónica de varrimento, um feixe de electrões, finamente focado, move-se de um ponto da amostra para outro, para formar um padrão de varrimento, como uma imagem de televisão. As intensidades dos electrões secundários e retro-dispersados são continuamente medidas e mostradas no monitor de TV para formar uma imagem de varrimento. A energia do feixe de

electrões num microscópio SEM situa-se entre os 10 e os 30 keV que, tal como no caso da TEM e pelas mesmas razões, deve ser operado num vácuo superior a 10^{-5} atm. Com as fontes disponíveis de electrões de alta intensidade, a resolução de 20 a 50 Å é facilmente atingida. A resolução é limitada pela penetração dos electrões sob a superfície, e também pela limpeza da superfície. A microscopia electrónica de varrimento produz imagens topográficas de rápida interpretação. Esta imagem de varrimento é particularmente útil para a análise da morfologia dos cristais, determinação das suas dimensões, e verificação da presença ou não de impurezas.

Uma técnica relacionada envolve a detecção dos electrões transmitidos através da amostra durante o varrimento. Estes podem ser usados para a obtenção de uma imagem de transmissão e varrimento (STEM - scanning transmission electron microscopy), com a vantagem, em comparação com a TEM, de que os estragos provocados na amostra pela radiação serem menores devido ao feixe não ser estacionário.

Tanto no caso do microscópio utilizado para o SEM como para o TEM pode acoplar-se uma unidade para detecção dos raios-X característicos e, assim, ter a possibilidade de efectuar microanálises químicas em pequenas regiões da amostra em estudo. Esta técnica é denominada de espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS - Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

3.4. Condições experimentais

As análises da morfologia dos cristais foram efectuada por microscopia electrónica de varrimento tendo-se utilizado para esse efeito um microscópio electrónico Hitachi 4100 SEM Field Emission Gun com um filamento de tungsténio e operado a 25 kV. A resolução máxima, para uma amostra ideal, é de 15 Å. A este aparelho estava acoplado uma unidade de espectrometria de raios-X por dispersão de energia de marca Kevex com Quantum Window para efectuar microanálises químicas.

Antes de serem analisadas, as amostras foram colocadas num suporte de alumínio e cobertas com um filme de ouro ou de carbono. A deposição de ouro ou

de carbono produz um revestimento condutor que ajuda a eliminar efeitos de acumulação de carga, permitindo a obtenção de imagem.

As imagens de HREM e os padrões de difracção de electrões do foram efectuados num microscópio electrónico JEOL 4000EX com $C_s = 1.0$ mm e operado a 400 kV.

4. Ressonância magnética nuclear

O fenómeno de ressonância magnética nuclear (RMN) foi descoberto em 1947 por Felix Bloch, na Stanford University, e por Edward M. Purcell, na Harvard University. Desde então a espectroscopia de RMN de líquidos de alta resolução emergiu como uma das técnicas mais poderosas utilizadas na investigação da estrutura e dinâmica de sistemas moleculares em diversos campos da química [19, 20]. Só mais tarde, principalmente durante os últimos 20 anos, é que aconteceu o mesmo à espectroscopia de RMN de alta resolução do estado sólido. Actualmente, esta é uma técnica amplamente utilizada para estudar em detalhe a estrutura de uma vasta gama de diferentes sólidos [21, 22]. Enquanto que a RMN de ^{13}C provou ser extremamente útil na investigação da estrutura dos sólidos orgânicos [23, 24], bem como no estudo *in situ* de reacções catalisadas por sólidos [25-28] a RMN de alta resolução do estado sólido de outros núcleos, especialmente ^{29}Si e ^{27}Al , tem sido aplicada com grande êxito ao estudo de estruturas e de reacções do estado sólido de silicatos inorgânicos, aluminossilicatos, e em particular, zeólitos e peneiros moleculares [29-33]. Por outro lado, uma grande variedade de métodos é utilizada com sucesso na investigação de interacções sorbato-sorvente e à estrutura de moléculas adsorvidas [34-36], bem como à localização de catiões na estrutura de peneiros moleculares [37-39].

4.1. Spin nuclear e momento angular de spin nuclear

O núcleo atómico possui spin e tal como acontece com o electrão, o momento angular de spin nuclear está quantizado, sendo caracterizado pelo número quântico de spin, I . Este pode ter um valor inteiro, semi inteiro ou zero:

$$I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (11.11)$$

As regras que determinam o spin nuclear não são inteiramente conclusivas. Tanto o protão como o neutrão possuem spin $\frac{1}{2}$. No núcleo, dois spins de protões

podem emparelhar, resultando um spin zero. A mesma coisa pode acontecer a dois spins de neutrões, mas o spin de prótons não emparelha com o spin dos neutrões. Se se considerar o exemplo do núcleo $^{13}_6\text{C}$ tem-se um só neutrão desemparelhado, resultando $I = \frac{1}{2}$. Uma regra é de aplicação geral: núcleos com um número par, tanto de prótons como de neutrões, por ex. $^{12}_6\text{C}$, têm spin zero e logo não apresentam propriedades magnéticas. Outro núcleo importante com esta propriedade é o $^{16}_8\text{O}$. Deve-se ignorar a presença de átomos deste tipo em qualquer molécula a ser estudada por RMN. Em muitos casos, os spins dos prótons, bem como os dos neutrões, estão emparelhados o máximo possível. Em consequência, o núcleo $^{14}_7\text{N}$ tem $I=1$, como seria de esperar. O emparelhamento incompleto é observado primeiro com o ^7_3Li , que tem $I=3/2$, quando se poderia esperar $I=1/2$.

Quando $I > \frac{1}{2}$, a distribuição de carga não é esférica, como no caso do spin $\frac{1}{2}$, mas sim elipsoidal, prolata ou oblata; estas formas podem ser representadas como uma carga esférica e um quadrupolo eléctrico sobreposto (Figura II.9).

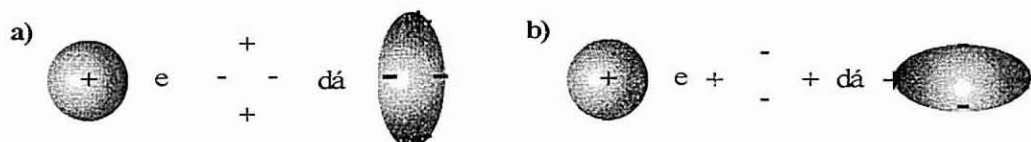


Figura II.9: Representação da distribuição da cargas em núcleos quadrupolares - elipsoidal
a) prolata, e b) oblata

Neste caso, diz-se que o núcleo possui um momento quadrupolar. Por razões que examinaremos mais tarde estes núcleos dão sinais RMN muito largos. Exemplos de núcleos quadrupolares são o ^2H , ^{23}Na , ^{27}Al , e ^{93}Nb .

Um dos princípios fundamentais da mecânica quântica é o de que o momento angular de uma partícula isolada não pode assumir qualquer valor arbitrário, mas apenas certos valores discretos. Diz-se que o momento angular está quantizado. Assim, também o momento angular de spin nuclear está quantizado. A sua grandeza, P , pode ser especificada em função do número quântico de spin, I :

$$P = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{II.12})$$

em que

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.13})$$

sendo h a constante de Planck. As unidades de P são as unidades de \hbar , ou seja, Jrad^{-1}s .

O momento angular de spin nuclear é uma propriedade vectorial e, por isso, para a sua descrição total não só a sua grandeza tem de ser referida (eq. II.12), mas também a sua direcção, que, da mesma forma que a grandeza, também está quantizada. Em termos de mecânica quântica isto é efectuado pela utilização de outro número quântico, m_l - número quântico direcciona, de forma que a componente do momento angular de spin nuclear, P_z , ao longo da direcção considerada, z , é dada por:

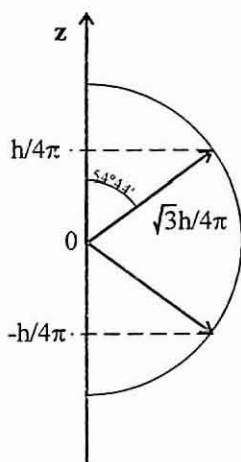
$$P_z = \hbar m_l \quad (\text{II.14})$$

Os números quânticos que especificam a grandeza de um vector têm de ser positivos (caso do l). Como a componente de um vector não pode ser maior que o próprio vector $|m_l|$, ela deve ser menor ou igual a l , mas m_l pode ser negativo ou positivo. De facto a mecânica quântica demonstra que os valores de m_l são:

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l \quad (\text{II.15})$$

e que existem $2l + 1$ valores possíveis para m_l . A Figura II.10 ilustra a situação do momento angular de spin nuclear para $l=1/2$ e $l=1$.

a)



b)

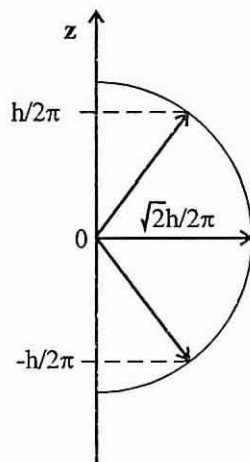


Figura II.10: Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear para a) $l=1/2$, e b) $l=1$

4.2. Momento magnético nuclear

Qualquer corpo com carga eléctrica em movimento tem associado um campo magnético. Numa escala macroscópica, uma corrente eléctrica produz um campo deste tipo. Uma corrente movimentando-se em círculos possui associado um momento magnético dipolar. Este fenómeno também ocorre a nível atómico. Sempre que electrões ou núcleos possuam um momento angular existe um momento magnético. Como o momento angular nesta escala está quantizado, o momento magnético também o está. A grandeza deste momento é apresentada mais facilmente do ponto de vista clássico considerando o movimento de electrões em orbitais. Suponha-se que um electrão se move numa orbital com uma velocidade angular de ω . Este movimento equivale a uma corrente eléctrica no sentido oposto de grandeza:

$$i = e\omega/2\pi \quad (II.16)$$

onde e é o valor da carga do electrão. O momento angular orbital, denominado P , é:

$$P = m_e r^2 \omega \quad (II.17)$$

sendo m_e a massa do electrão e r a distância deste para o núcleo. Das eqs. (II.16) e (II.17) obtém-se:

$$i = \frac{eP}{2\pi m_e r^2} \quad (II.18)$$

O momento magnético, μ , criado por este movimento é dado por $\mu = Ai$, sendo A a área demarcada pela orbital. Supondo, para simplificar, que o electrão move-se numa orbital circular, $A = \pi r^2$, e utilizando a eq. (II.18) obtém-se:

$$\mu = -(e/2m_e)P \quad (II.19)$$

Esta equação ilustra o facto de μ e P serem vectores anti-paralelos para os electrões.

Em termos de mecânica quântica, esta equação transforma-se em:

$$\mu = -g\mu_B P/\hbar \quad (II.20)$$

em que $\mu_B = e\hbar/2m_e$, denominado magnetão de Bohr, e g é o factor de desdobramento de Landé ou, simplesmente, factor- g .

Equações análogas podem ser utilizadas para o movimento de spin dos núcleos, obtendo-se:

$$\mu = g_N \mu_N \mathbf{P} / \hbar \quad (\text{II.21})$$

sendo g_N o factor-g nuclear (que é função de cada núcleo) e $\mu_N = e\hbar/2m_p$ o magnetão nuclear, em que m_p é a massa do protão.

Normalmente, o momento magnético nuclear é descrito em função da relação magnetogírica γ , e não em função do factor-g nuclear. O valor de γ é definido como a razão entre o momento magnético e o momento angular:

$$\mu = \gamma \mathbf{P} \quad (\text{II.22})$$

Das equações (II.21) e (II.22) pode-se ver que:

$$\gamma = g_N \mu_N / \hbar \quad (\text{II.23})$$

Reunindo as equações (II.12) e (II.22) obtém-se:

$$\mu = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{II.24})$$

4.3. Transições de spin nuclear

Na ausência de um campo magnético, a energia de um núcleo isolado é independente do número quântico m_I . No entanto, quando se aplica um campo magnético, de intensidade B , segundo uma direcção definida como z , o momento magnético μ terá uma energia U , dada por:

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B \quad (\text{II.25})$$

em que μ_z é a componente de μ segundo a direcção z . Esta componente, no caso do spin nuclear, é definida por m_I e utilizando uma equação análoga à equação (II.24) é dada por:

$$\mu_z = \gamma \hbar m_I \quad (\text{II.26})$$

e, assim (II.25), a equação fica:

$$U = -\gamma \hbar m_I B \quad (\text{II.27})$$

Desta forma, existem $(2I + 1)$ níveis de energia não degenerados, correspondentes aos $(2I + 1)$ valores de m_I , cada um separado por $|\gamma \hbar B|$. É a transição entre dois níveis de energia magnética de spin nuclear que dá origem ao fenómeno de RMN. Esta transição pode ser induzida através da utilização de radiação electromagnética apropriada. Nesta transição, a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de Bohr:

$$|\Delta E| = h\nu \quad (II.28)$$

sendo ΔE a diferença de energia entre cada nível de spin nuclear (conhecida como energia de Zeeman) e ν a frequência da radiação. Assim, para as transições de RMN de um só núcleo:

$$h\nu = |\gamma \hbar B \Delta m_I| \quad (II.29)$$

$$\nu = |\gamma B \Delta m_I / 2\pi| \quad (II.30)$$

As transições entre diferentes níveis de energia só são possíveis se $\Delta m_I = \pm 1$, logo a equação anterior fica:

$$\nu = |\gamma B / 2\pi| \quad (II.31)$$

É de notar que a espectroscopia de RMN difere de outras formas de espectroscopia pelo facto de a separação entre níveis de energia depender do campo magnético aplicado (quanto maior for o campo magnético aplicado maior é a separação entre os níveis de energia).

Para núcleos com $I = \frac{1}{2}$ só pode haver uma transição devido a só existirem duas orientações possíveis para o spin nuclear, e por isso, este sistema é um dos sistemas quânticos mais simples (Figura II.11).

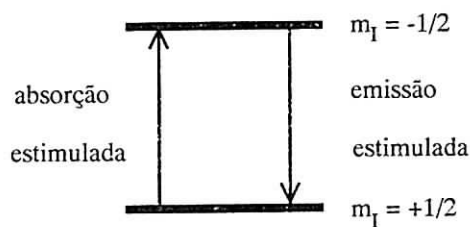


Figura II.11: Transição de spin nuclear de $m_I = \frac{1}{2} \leftrightarrow m_I = -\frac{1}{2}$ para núcleos com spin $\frac{1}{2}$

Como os campos magnéticos utilizados hoje em dia na espectroscopia de RMN se situam entre 5 a 19 T, e como a relação magnetogírica varia entre cerca de 6×10^6 e $3 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, são necessárias radiações electromagnéticas com uma frequência de dezenas a centenas de MHz, o que se situa na gama das radiofrequências.

4.4. Experiência típica de RMN

A base do RMN é o comportamento do momento magnético de certos núcleos (núcleos com $I > 0$) sob a acção de um campo magnético externo, constante ou alternado, do campo local criado pelos núcleos circundantes e pela distribuição da carga electrónica à volta do núcleo. Podemos pensar nestes núcleos como pequenas barras magnéticas que se alinham quando colocadas num campo magnético. Uma experiência típica de RMN pode ser dividida nos três passos seguintes (Figura II.12):

- A preparação do sistema sobre a influência de um campo magnético externo constante B_0 ;
- A criação de uma perturbação definitiva do sistema através de uma irradiação contínua ou pulsada por um campo magnético oscilante B_1 ;
- Deteção da resposta criada pelo sistema depois da perturbação, e registo do espectro.

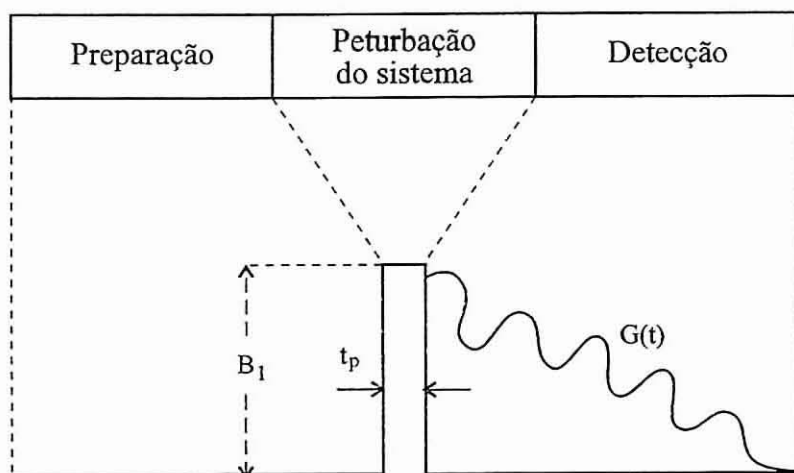


Figura II.12: Diferentes passos numa experiência de RMN.

No primeiro passo da experiência uma magnetização de equilíbrio M_0 é obtida pelo alinhamento de uma certa fracção de momentos nucleares a precessar (com a frequência de Larmor) na direcção de B_0 (Figura II.13) , formada pelo equilíbrio térmico entre os momentos de spin nuclear e o banho térmico envolvente (no que se segue denominado "rede"). M_0 é só uma pequena fracção do valor máximo possível (ex: 10^{-5} para os prótons a 300 K e $B_0 = 10T$), pois, mesmo para os campos magnéticos mais elevados disponíveis para a RMN ($B_0 < 19T$), a energia de Zeeman é menor que a energia térmica kT (k - constante de Boltzmann, T - temperatura absoluta). Este valor da energia de Zeeman é ainda mais reduzido pelos valores, muito pequenos, do momento nuclear e pelo número, geralmente muito limitado, de núcleos activos para a RMN na maior partes dos sistemas em estudo. Como a intensidade do sinal do espectro de RMN é proporcional a M_0 , o problema principal desta técnica é, claramente, a sensibilidade. De forma a contornar este problema, os estudos de RMN de sólidos são hoje em dia efectuados, quase em exclusividade, utilizando as vantagens da aplicação de diferentes técnicas de RMN por impulsos e com tratamento numérico por transformadas de Fourier. Estes métodos permitem o registo de um espectro de uma maneira muito mais eficiente do que a técnica de RMN convencional de onda contínua.

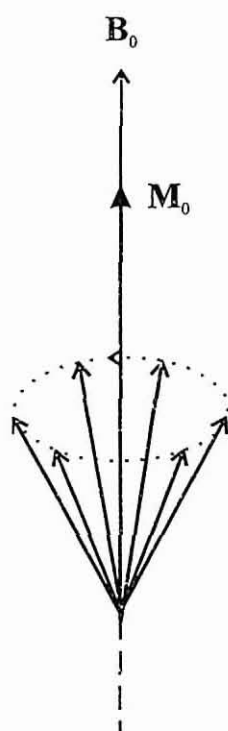


Figura II.13: Magnetização de equilíbrio M_0 .

No segundo passo de uma experiência simples de RMN pulsado, são aplicados uma série de pequenos impulsos de radiofrequência (rf), separados por pequenos intervalos de tempo iguais.

No terceiro passo a resposta no domínio do tempo criada pelo sistema a seguir a cada impulso é registada e guardada no computador. A transformada de Fourier do sinal acumulado no domínio do tempo fornece o espectro de RMN no domínio das frequências (Figura II.14) com uma razão sinal/ruído normalmente melhorada significativamente em comparação com a do espectro obtido no mesmo tempo pelo método de onda contínua.

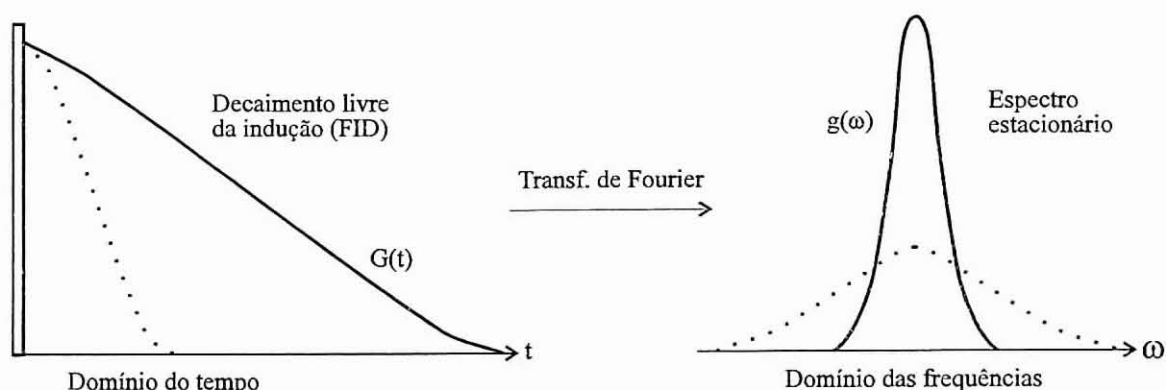


Figura II.14: Experiência de RMN no domínio do tempo e resultado no domínio das frequências.

É de notar na Figura II.14 que os decaimentos mais rápidos originam sinais mais largos do que decaimentos mais longos.

4.5. Interações nucleares no estado sólido

O aspecto mais importante das diferentes interações de spin que podem ocorrer no estado sólido é o facto de elas dependerem da orientação molecular, geralmente fixa, em relação ao campo magnético exterior. Estas interações anisotrópicas determinam a posição e a largura das linhas dos espectros, contendo valiosa informação sobre a geometria, estrutura e movimento no sólido.

As interacções são entre quantidades vectoriais e devem ser descritas por uma matriz 3×3 ou tensor de segunda ordem. As interacções nucleares anisotrópicas que têm interesse para o RMN do estado sólido são as seguintes:

- ♦ Interação de Zeeman com o campo magnético, B;
- ♦ Interação dipolar magnética directa (homonuclear e heteronuclear);
- ♦ Acoplamento escalar;
- ♦ Interação quadrupolar (para núcleos com $I > 1/2$);
- ♦ Protecção magnética (desvio químico para não metais e desvio de Knight para metais).

Valores típicos para a força das interacções são dados na tabela seguinte:

Tabela II.3: *Interacções nucleares no estado sólido*

Interação	Grandeza (Hz)	Hamiltoniano
Zeeman	$10^6 - 10^9$	\hat{H}_z
Dipolar	$0 - 10^5$	\hat{H}_D
Acoplamento escalar	$0 - 10^4$	\hat{H}_{SC}
Quadrupolar	$0 - 10^9$	\hat{H}_Q
Desvio químico	$0 - 10^5$	\hat{H}_{CS}

Logo o Hamiltoniano geral para as interacções sofridas por um núcleo de spin I no estado sólido (não metais) pode ser escrito como a soma dos Hamiltonianos correspondentes a cada interacção:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_D + \hat{H}_{SC} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{CS} \tag{II.32}$$

Uma escolha judiciosa de um sistema de eixos fixo na molécula (sistema de eixos principais do tensor) colocará um dado tensor na forma diagonal (eq. II.33).

$$a = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \tag{II.33}$$

Os valores a_{11} , a_{22} , e a_{33} , são os elementos principais do tensor. Em soluções, o movimento rápido (na escala de RMN) e essencialmente isotrópico torna os

valores das interações em valores médios. Em cada caso, o valor médio (d_{iso}) é igual a 1/3 da soma dos elementos principais (ou "traço") do tensor:

$$d_{iso} = 1/3 (a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad (II.34)$$

No caso de \hat{H}_D e \hat{H}_Q , o valor médio obtido é exactamente zero, e as interações não são observadas directamente nos espectros de RMN de líquidos, embora possam constituir mecanismos de relaxação. No caso do \hat{H}_{SC} e \hat{H}_{CS} , resultam valores médios diferentes de zero e, para o último, obtém-se o desvio químico isotrópico. Em alguns espectros de alta resolução consegue-se observar o acoplamento escalar de spin.

A anisotropia de um tensor, Δa , é dada por:

$$\Delta a = a_{33} - 1/2 (a_{11} + a_{22}) \quad (II.35)$$

Esta definição assume que a_{33} é um dos componentes extremos, e o sistema de eixos principais é definido de forma a que:

$$|a_{33} - a_{iso}| \geq |a_{11} - a_{iso}| \geq |a_{22} - a_{iso}| \quad (II.36)$$

com $a_{33} > a_{22} \geq a_{11}$ ou $a_{33} < a_{22} \leq a_{11}$. A assimetria do tensor, η , é dada por:

$$\eta = \frac{3(a_{22} - a_{11})}{2\Delta a} \quad (II.37)$$

e situa-se entre 0 e 1.

4.6. Técnicas de RMN de estado sólido

É de todo conveniente dividir os sistemas de spin nuclear nos sólidos em sistemas "abundantes" e sistemas "diluídos".

Nos sistemas de spin abundante, sendo o 1H caso típico, existe uma grande densidade de núcleos com elevada abundância isotópica. Neste caso, e se o núcleo não for quadrupolar, o acoplamento dipolar é a interacção dominante. Diversas técnicas de impulsos múltiplos foram desenvolvidas para a remoção da interacção homonuclear $^1H-^1H$ (WAHUHA, CRAMPS, etc...), mas não são de aplicação geral.

Uma situação mais simples existe para os sistemas de spin diluídos, ou seja, quando o núcleo em estudo está presente em concentrações muito pequenas.

Isto pode ocorrer devido ao baixo valor da abundância isotópica ou, independentemente desta, devido à baixa concentração desse núcleo na amostra. Existem factores que simplificam o estudo dos sistemas de spin diluídos. Por exemplo, a interacção dipolar heteronuclear $^1\text{H-X}$ é forte, mas pode ser removida por irradiação à frequência de ressonância do protão enquanto se observa o núcleo X. O espectro do protão é frequentemente muito largo e por isso são utilizados campos de desacoplamento muito potentes (ex. 100 W) sendo esta técnica conhecida pela sigla HPDEC (“High Power Proton Decoupling”). Por outro lado, devido à dependência da interacção dipolar homonuclear com a distância r ser de $1/r^3$, esta é muito fraca ou desprezável. Aplicações com sucesso foram desenvolvidas para núcleos como o ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ^{31}P , etc.

4.6.1. Rotação segundo o ângulo mágico

Experiências efectuadas em 1959 por Raymond Andrew et al. [40], na University of Wales, Bangor, e por Irving Lowe [41], na Washington University, St. Louis, iniciaram uma nova era nos estudos estruturais dos sólidos. Eles estabeleceram um método para anular a dependência da interacção dipolar com a orientação dos átomos, denominado rotação segundo o ângulo mágico (Magic Angle Spinning - MAS), que faz com que esta interacção se anule.

Considerando o Hamiltoniano da interacção dipolar:

$$\hat{H}_{D,IS} = -R (3\cos^2\theta - 1) (\hat{I}_z + \hat{I}_{Sz}) \quad (\text{II.38})$$

em que \hat{I}_i e \hat{I}_s são os operadores de spin nuclear para os núcleos I e S, respectivamente, θ o ângulo entre o eixo internuclear e o campo \mathbf{B}_0 , e $R = (\mu_0/4\pi)r^{-3}\gamma_I\gamma_S\hbar/2\pi$ (em unidades de frequência) é a constante dipolar. Observando esta equação, pode-se verificar que ela contém um factor geométrico $(3\cos^2\theta - 1)$ e um factor de spin $(\hat{I}_z + \hat{I}_{Sz})$. Analisando o factor geométrico, verifica-se que ele se anula para $\theta = 54.74^\circ$, denominado ângulo mágico, ou quando θ varre toda a gama de ângulos de forma a que o valor médio no tempo de $\cos^2\theta$ seja $1/3$, como acontece nos casos das soluções líquidas e nos gases. No caso dos sólidos, se se puser a amostra em rotação em torno do ângulo mágico (Figura II.15), a média temporal de θ para todos os vectores internucleares resulta em 54.74° e os campos locais desaparecem.

A frequência de rotação deve ser comparável à frequência de dispersão da interação dipolar, que é, normalmente, de vários kHz. Se se rodarem as amostras a frequências baixas obtém-se um espectro em que o pico isotrópico está flanqueado por bandas laterais de rotação, separadas do pico central por um múltiplo inteiro da frequência de rotação, cujas intensidades reflectem, aproximadamente, o perfil da interação anisotrópica.

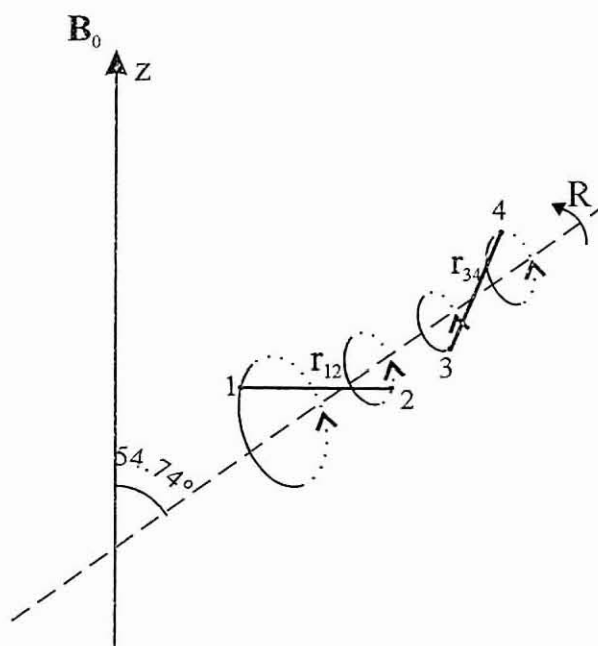


Figura II.15: Rotação segundo o ângulo mágico: $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54.74^\circ$.

4.6.2. Polarização cruzada

Um problema importante na espectroscopia de RMN do estado sólido é a baixa abundância natural e/ou baixa sensibilidade de núcleos como o ^{13}C e o ^{29}Si , às vezes agravada pela necessidade de um tempo longo de espera entre impulsos sucessivos de uma experiência (imposto pelo denominado tempo de relaxação spin-rede, uma fracção do tempo necessário para a magnetização recuperar de zero, imediatamente após o impulso, para o valor máximo, o qual pode ser da ordem de minutos). Este obstáculo foi superado em 1972 por Pines, Gibby e Waugh [42], no MIT, os quais introduziram uma técnica de ressonância dupla conhecida como polarização cruzada. Esta técnica é descrita melhor como uma

maneira engenhosa de "remover" magnetização de um núcleo abundante (como o ^1H) e transferi-la para um núcleo raro (como o ^{13}C ou o ^{29}Si). A sequência básica de impulsos para a polarização cruzada é apresentada na Figura II.16 para o sistema ^1H - ^{13}C .

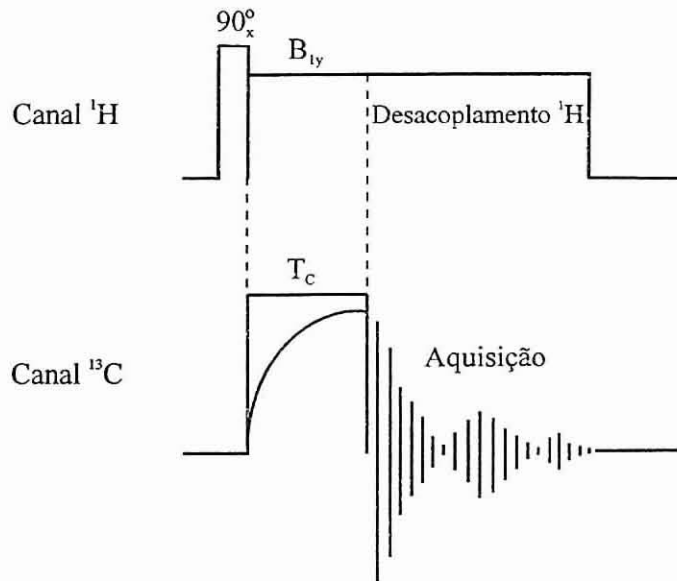


Figura II.16: Sequência de impulsos utilizada na técnica de CP (sistema ^1H - ^{13}C).
A magnetização de ^{13}C cresce durante o tempo de contacto T_c .

Analisando a Figura II.16, vê-se que, primeiro, a magnetização do próton é rodada de 90° para ser alinhada com o eixo y no sistema de eixos rotativos. De seguida, a fase do impulso ressonante é rodado de 90° para que o campo $\mathbf{B}_{1\text{H}}$ e a magnetização do próton estejam ambos alinhados ao longo do eixo y. Os spins do próton precessarão então em torno de $\mathbf{B}_{1\text{H}}$ e ficam no estado denominado "spin-lock". Simultaneamente, com o deslocamento da fase do impulso do próton, um impulso de rádio-frequência em ressonância $\mathbf{B}_{1\text{C}}$ é aplicado aos spins do carbono, sendo as grandezas de $\mathbf{B}_{1\text{H}}$ e $\mathbf{B}_{1\text{C}}$ escolhidas de forma a satisfazer a condição de Hartmann-Hahn:

$$\gamma_{\text{H}}\mathbf{B}_{1\text{H}} = \gamma_{\text{C}}\mathbf{B}_{1\text{C}} \quad (\text{II.39})$$

Subsequentemente, a magnetização do carbono cresce pela transferência de magnetização do reservatório de prótons durante o tempo de contacto (ver Figura II.16). No fim do contacto, o impulso referente ao carbono é desligado e o

decaimento do carbono é observado, enquanto que o campo B_{1H} actua como campo de desacoplamento. Como resultado da CP, o núcleo ^{13}C pode ser polarizado por um factor até 4 ($\approx \gamma_H/\gamma_C$). Mais uma vantagem é o intervalo de repetição da CP ser agora determinada pela relaxação de spin-rede do 1H , a qual é tipicamente menor do que a do ^{13}C . O mecanismo que faz a ligação dos núcleos de ^{13}C ao reservatório de 1H é a interacção dipolar. Como a interacção dipolar depende da distância entre os núcleos (é proporcional a r^{-3}) a intensidade dos sinais das diversas ressonâncias dependem das distâncias protão-carbono e do número de protões ligados a cada átomo de carbono. Devido a essa dependência, a técnica de CP não é, *a priori*, uma técnica quantitativa.

4.7. Condições experimentais

Todas as análises de RMN foram efectuadas num espectómetro Bruker MSL 400P.

Os espectros de ^{29}Si foram obtidos a 79.5 MHz, com um impulso de 40° , 35 s de tempo de espera e com uma frequência de rotação da amostra de 5 kHz. Os desvios químicos são referenciados ao sinal do TMS.

Os espectros de ^{23}Na foram obtidos a 105.81 MHz, com um impulso de $0.7 \mu s$ ($\pi/16$), 3 s de tempo de espera e com uma frequência de rotação da amostra de 15 kHz. Os desvios químicos são referenciados ao sinal do $Na^+(aq)$ a uma diluição infinita.

Os espectros de ^{13}C foram obtidos a 100.0 MHz, com um impulso de 90° , 5 s de tempo de espera e com uma frequência de rotação da amostra de 4 kHz. Os desvios químicos são referenciados ao sinal do TMS.

5. Outras técnicas utilizadas

Análises químicas elementares:

As análises químicas elementares foram efectuadas por ICP AES (Inductively Couple Plasma Analysis Emission Spectrometry). Antes de serem analisadas, as amostras foram dissolvidas, por fusão, com LiBO_2 . O material fundido foi dissolvido em ácido nítrico e diluído de forma a ser possível efectuar as análises por ICP AES. Estas análises foram efectuadas pela companhia Kingston Analytical Services, Kingston upon Thames, Inglaterra.

Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram efectuadas num Shimadzu TGA-50, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Análises de calorimetria diferencial de varrimento

As análises de calorimetria diferencial de varrimento foram efectuadas num Shimadzu DSC-50, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Adsorção

As experiências de adsorção foram realizadas numa microbalança CI MK2 Vacuum Head, acoplada a uma linha de vácuo. Antes de se efectuar as experiências de adsorção, as amostras foram desidratadas em vácuo, à temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$, durante $\approx 6\text{ h}$.

6. Bibliografia

- [1] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, "New directions in solid state chemistry", Cambridge University Press (1989).
- [2] A. K. Cheetham & P. Day, "Solid State Chemistry Techniques", Oxford University Press (1988).
- [3] M. M. Woolfson, "An introduction to X-ray crystallography", Cambridge University Press (1970).
- [4] J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, "Crystal structure analysis for chemists and biologist", VCH Publishers (1994).
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [6] R. A. Young (ed.), "The Rietveld method", Oxford University Press (1993).
- [7] Ch. Baerlocher, A. Hepp & W. M. Meier, "DLS-76: A program for the simulation of crystal structures by geometric refinement", Institute of Crystallography and Petrography, ETH, Zurich (1978).
- [8] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier & C. B. de Gruyter, *Proc. R. Lond.*, **A420**, 375 (1988).
- [9] W. Kraus & G. Nolze, "Powder Cell 1.8c", Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1996).
- [10] D. M. Poojary, R. A. Cahill & A. Clearfield, *Chem. Mater.*, **6**, 12, 2364 (1994).
- [11] M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Shen, W. Pang & R. Xu, *Nature*, **381**, 401 (1996).
- [12] D. L. Bish & J. E. Post (ed.), "Modern Powder Diffraction", *Reviews in Mineralogy*, **20** (1989).
- [13] J. M. Newsam & M. M. J. Treacy, *Zeolites*, **13**, 183 (1993).
- [14] (a) P. E. Werner, "TREOR: trial and error for indexing of unknown powder patterns", Arrhenius Laboratory, University of Stockholm (1984), disponível no endereço <ftp://gserve1.dl.ac.uk>; (b) P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985).
- [15] J. S. Reddy & R. Kumar, *Zeolites*, **12**, 95 (1992).
- [16] A. C. Larson, R. B. von Dreele, "GSAS: generalized structure analysis system", Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1994), disponível no endereço <ftp://gserve1.dl.ac.uk>.
- [17] J. C. H. Spencer, "Experimental High-Resolution Electron Microscopy", Clarendon Press, Oxford (1981).
- [18] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Philos. Mag. B*, **71**, 5, 813 (1995).

- [19] V. Gil, C. Geraldes, "Ressonância Magnética Nuclear", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- [20] R. K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Longman Scientific & Technical, Essex (1986).
- [21] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak & G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4992 (1981).
- [22] C. A. Fyfe, "Solid State NMR for Chemists", C.F.C. Press, Ontario (1983).
- [23] R. Voelkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1468 (1988).
- [24] G. R. Hays, *Analyst*, **107**, 241 (1982).
- [25] M. D. Sefcik, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2164 (1979).
- [26] M. W. Anderson, J. Klinowski, *Nature*, **339**, 200 (1989).
- [27] E. J. Munson, D. B. Ferguson, A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Catal.*, **136**, 504 (1992).
- [28] M. W. Anderson, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 10 (1990).
- [29] G. Engelhardt & D. Michel, "High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites", John Wiley & Sons, New York (1987).
- [30] P. J. Barrier, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5974 (1989).
- [31] J. Rocha, J. Klinowski, J. M. Adams, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3091 (1991).
- [32] K. D. Schmitt, J. Haase & E. Oldfield, *zeolites*, **14**, 89 (1994).
- [33] J. Rocha, "Probing the structure of solids using nuclear magnetic resonance". in *Catalysis, activation and selectivity promoted by metals in organic synthesis*, Aveiro (1992).
- [34] L. M. Bull, N. Henson & A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11776 (1993).
- [35] W. P. J. H. Jacobs, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven & R. A. Santen, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10394 (1993).
- [36] S. Haukka, E. Lakomaa, A. Roots, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5085 (1993).
- [37] M. Hunger, G. Engelhardt, J. Weitkamp, *Microporous Materials*, **3**, 497 (1995).
- [38] X. Yang, R. E. Truit, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3713 (1996).
- [39] X. Yang & P. W. Blosser, *Zeolites*, **17**, 237-243 (1996).
- [40] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, **182**, 1658 (1958).
- [41] I. Lowe, *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 285 (1959).
- [42] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **59**, 569 (1973).

Capítulo III

Síntese Hidrotérmica do

ETS-10

Estudo do Sistema $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Índice do Capítulo III

1. INTRODUÇÃO	93
1.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	95
1.2 Síntese com anatase	98
2. INFLUÊNCIA DO ÍÃO FLUORETO	101
2.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	101
2.2 Síntese com anatase	103
3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	105
3.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	105
3.2 Síntese com anatase	110
4. INFLUÊNCIA DO pH	114
4.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	114
4.2 Síntese com anatase	117
5. INFLUÊNCIA DOS CATIONES SÓDIO E POTÁSSIO	120
5.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	120
5.2 Síntese com anatase	123
6. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR H_2O/Si	127
6.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	127
6.2 Síntese com anatase	129
7. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Si/Ti	131
7.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	131
7.2 Síntese com anatase	132
8. INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE SEMENTES	134
8.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	134
8.2 Síntese com anatase	135
9. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SÍNTESE	136
9.1 Síntese com cloreto de titânio (III)	136
9.2 Síntese com anatase	141
10. CONCLUSÕES	146
11. BIBLIOGRAFIA	149

1. Introdução

Neste capítulo apresentam-se os estudos efectuados sobre a síntese do ETS-10, realizados com o objectivo de optimizar os seus parâmetros. Para cada tipo de fonte de titânio utilizada neste trabalho, cloreto de titânio (III) (em solução aquosa de ácido clorídrico) e anatase (óxido de titânio (IV)), estudou-se a influência do anião fluoreto, da temperatura, do pH, dos catiões sódio e potássio, das razões molares entre a água e o silício e entre o silício e o titânio, e da utilização ou não de sementes. Também se apresenta o estudo da síntese em função do tempo. A fonte de silício utilizada foi uma solução aquosa de silicato de sódio.

Aquando do início deste trabalho (Setembro de 1992), as únicas referências sobre a síntese do ETS-10 eram as patentes efectuada por Kuznicki, investigador da companhia Engelhard, em 1989 [1] e em 1991 [2] (nesta patente as sínteses apresentadas são iguais à da anterior), e um artigo do mesmo grupo que apareceu em 1992 [3] no qual é apresentado também um estudo detalhado das propriedades de adsorção do ETS-10 e do ETS-4. Nas patentes são apresentados cinco exemplos de síntese do ETS-10. A fonte de titânio utilizada foi o cloreto de titânio (III) em solução aquosa de ácido clorídrico (20 % p/p de TiCl_3 e 20 % de HCl); as fontes de silício foram soluções aquosas de silicato de sódio (28.7% p/p SiO_2 e 8.9% p/p de Na_2O) ou de dissilicato de sódio (26% p/p SiO_2 e 14% p/p de Na_2O); como fontes de catiões NaCl , $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaF ; e NaOH para controlar o pH da síntese. Também é apresentado um exemplo em que se utiliza como fonte de silício um sol de sílica (Ludox® HS-40) mas o resultado obtido não foi satisfatório (o produto predominante era quartzo com uma pequena quantidade de ETS-10). Estas sínteses foram efectuadas a 150 °C ou a 175 °C durante 6 a 9 dias. Em alguns exemplos foram utilizadas sementes de ETS-4. Em relação à caracterização dos materiais obtidos são referidos somente alguns resultados de difracção de DRX e de espectroscopia de RMN de ^{29}Si , mas não

são apresentados os respectivos difractogramas e espectros e por isso não se pode avaliar a qualidade dos resultados obtidos quanto à presença ou não de impurezas nas amostras. No artigo [3], em que é apresentado um exemplo de síntese do ETS-10 com algumas alterações em relação à patente, a fonte de titânio utilizada foi o cloreto de titânio (IV) em solução aquosa de ácido clorídrico (24.7 % p/p de TiCl_4 e 20 % p/p de HCl). Como fonte de silício foi utilizada uma solução aquosa de dissilicato de sódio (25.6% p/p SiO_2 e 14.5% p/p de Na_2O ; NaOH para controlar o pH da síntese) e KF como complemento de cátions. Foram utilizadas sementes de ETS-4. Esta síntese foi efectuada a 200 °C durante 18 horas.

Neste trabalho, as primeiras tentativas de síntese do ETS-10 foram realizadas com base nos protocolos descritos na patente sobre este assunto [1], tendo-se utilizado as fontes de titânio e de silício aí descritas: o cloreto de titânio (III) em solução aquosa de ácido clorídrico e uma solução aquosa de silicato de sódio. No entanto não se conseguiram reproduzir os resultados aí apresentados e por isso decidiu-se estudar a influência das diferentes variáveis acima descritas na síntese do ETS-10 de forma a conseguir efectuar a sua síntese de uma forma reprodutível. Para além disso, como o cloreto de titânio (III) e o cloreto de titânio (IV) são reagentes que precisam de algum cuidado no seu manuseamento (o TiCl_3 oxida-se facilmente em contacto com o ar, o TiCl_4 hidroliza-se em contacto com a água, e as soluções ácidas de ambos libertam vapores de HCl), utilizou-se a anatase (óxido de titânio, TiO_2) como uma fonte alternativa de titânio, possuindo esta as vantagens de ser muito mais barata, não exigir grandes cuidados no seu manuseamento e armazenamento, o que, de um ponto de vista industrial, torna a sua utilização muito mais vantajosa comparativamente com a do TiCl_3 e a do TiCl_4 . De notar que a anatase nunca tinha sido utilizada como fonte de titânio para a síntese hidrotérmica de peneiros moleculares.

Desde o início deste trabalho, mais seis artigos acerca da síntese do ETS-10 surgiram na literatura científica: dois em 1994 por Valtchev, sendo num estudada a influência de diferentes bases orgânicas [4] e no outro a influência do ião TMA^+ (tetrametilamónio) [5] na sua cristalização; um em 1995 por T. K. Das et al. sobre a influência de alguns parâmetros (temperatura, concentração de reagentes e

sementes) na síntese [6]; e três em 1996, dois por T. K. Das et al. sobre a influência de agentes estruturantes orgânicos [7] e outro em que a fonte de titânio utilizada foi o TiCl_4 e em que a síntese foi efectuada com agitação [8], e o terceiro por X. Liu e J. Thomas em que a fonte de titânio utilizada foi o TiO_2 [9] (de notar que antes de este artigo ser publicado nós já tínhamos apresentado um poster na 2ª conferência de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química em 7 e 8 de Abril de 1995 em que se estudava a síntese do ETS-10 a partir da anatase [10]). Para além deste artigo mais uma patente foi efectuada pela companhia Engelhard em Setembro de 1995 sobre um processo de síntese do ETS-10 sem a presença de haletos [11]. Os resultados obtidos por estes investigadores serão comparados com os obtidos durante a realização deste trabalho ao longo deste capítulo.

1.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

De um modo geral, as sínteses são realizadas da seguinte forma: à solução aquosa de silicato de sódio acrescenta-se água destilada, adicionando-se de seguida hidróxido de sódio e/ou de potássio e cloreto e/ou fluoreto de sódio e/ou de potássio. Esta mistura é agitada até obter-se uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, a solução de cloreto de titânio (III). Com a adição desta forma-se um gel de cor cinzenta escura. Após cinco a dez minutos de agitação, de forma a que o gel fique homogéneo, são-lhe adicionadas sementes de ETS-10 (aproximadamente 2% do peso do SiO_2 no gel). Depois de se misturar bem as sementes, é efectuada a medição do pH. Como o gel é uma massa muito viscosa, uma parte é diluída em 100 partes de água (em peso), deixada equilibrar durante cinco minutos e só depois é que se mede o pH (os valores de pH referidos neste capítulo foram medidos desta forma, salvo referência em contrário). De seguida, o gel é posto num copo de *teflon*, coberto com a respectiva tampa, colocado num autoclave e levado à estufa. A cristalização é efectuada entre 175 e 230°C, sobre pressão autogerada. No fim da síntese o autoclave é arrefecido até à temperatura ambiente num banho de água ou gelo e o material obtido (pó branco com um líquido sobrenadante) é filtrado, lavado com água destilada, e seco a 90°C durante 12 horas. O produto obtido é

deixado exposto ao ar durante um dia para hidratar, e é caracterizado por DRX e por espectroscopia de RMN do estado sólido de ^{29}Si , utilizando a técnica MAS, para identificar o material resultante. Quando necessário são utilizadas outras técnicas complementares de caracterização, como a microscopia electrónica de varrimento para analisar a morfologia dos cristais obtidos, e a espectroscopia de Raman para detectar a presença de óxidos de titânio. Antes de serem utilizados, os copos de teflon são lavados com ácido fluorídrico a 30% de forma a evitar a contaminação da síntese com sementes estranhas ao processo.

Uma síntese típica de ETS-10 é efectuada da seguinte forma: a 20.0 g de solução de silicato de sódio são adicionados 15.4 g de água destilada, 2.47 g de hidróxido de sódio, 2.33 g de cloreto de sódio e 3.63 g de cloreto de potássio. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, 10.70 g de solução aquosa de cloreto de titânio (III), formando-se um gel. Depois de bem homogeneizada são-lhe adicionadas, com agitação, 0.10 g de sementes de ETS-10. O pH resultante é de 10.6. A cristalização é efectuada a 230 °C durante 24 horas. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 4.7 Na_2O : 1.5 K_2O : TiO_2 : 5.5 SiO_2 : 122 H_2O . Os reagentes utilizados para efectuar as sínteses são apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1: Reagentes utilizados para a realização das sínteses

Nome	Composição e grau de pureza	Companhia
TiCl_3	1.9M em solução aquosa de HCl 2.0M	Aldrich
Solução de silicato de sódio	8% p/p Na_2O ; 27% p/p SiO_2 ; 65% p/p água	BDH
NaOH	pró análise	EKA Nobel
KOH	pró análise	Merck
NaCl	99.5% p/p	Panreac
KCl	99% p/p	Panreac
KF	98% p/p	Aldrich
NaF	99% p/p	Aldrich

Com esta síntese, a única fase que se obtém é ETS-10 como se pode verificar pelas análises de DRX (Figura III.1) e de espectroscopia de RMN de ^{29}Si (Figura III.2). As dimensões típicas dos cristais, obtidas através de análise por SEM, que se formam neste tipo de síntese são da ordem de $10 \pm 5 \mu\text{m}$ (Figura III.3). Através da análise por espectroscopia de Raman e DRX podemos afirmar que o produto final não tem óxidos de titânio.

A composição do ETS-10 sintetizada desta forma é de $(\text{Na}_{1.5}, \text{K}_{0.5})\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$, determinada por fluorescência de Raios-X.

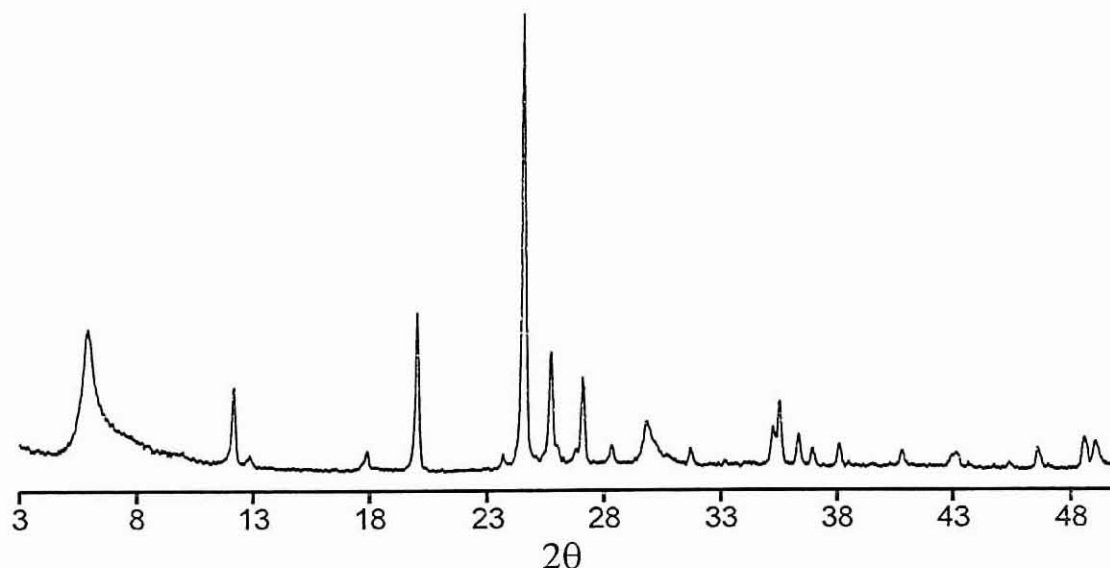


Figura III.1: Difractograma de DRX do ETS-10 (síntese com TiCl_3).

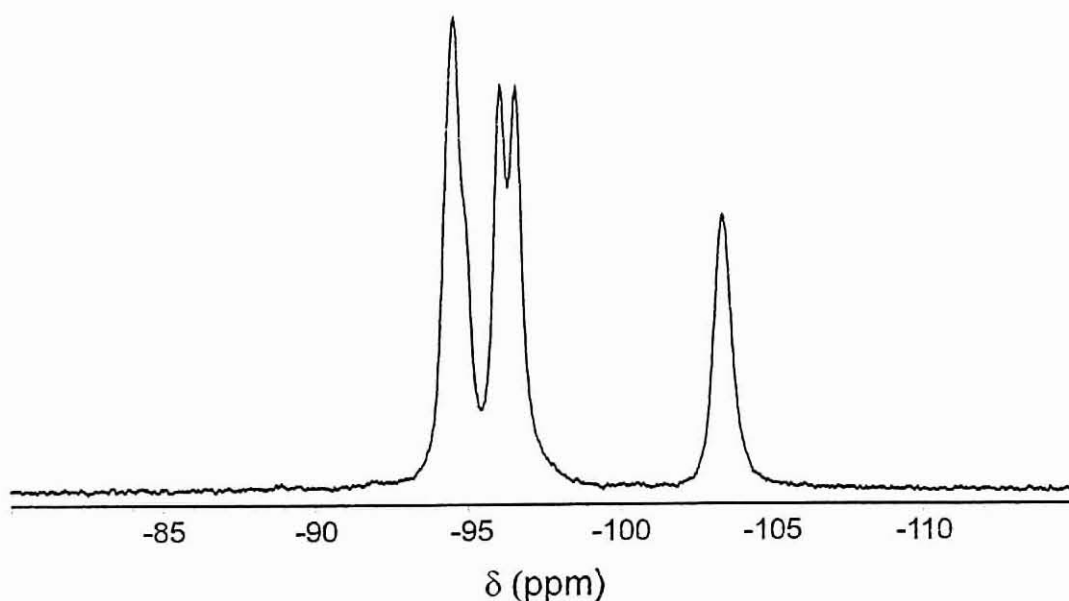


Figura III.2: Espectro de RMN de ^{29}Si do ETS-10 (síntese com TiCl_3).

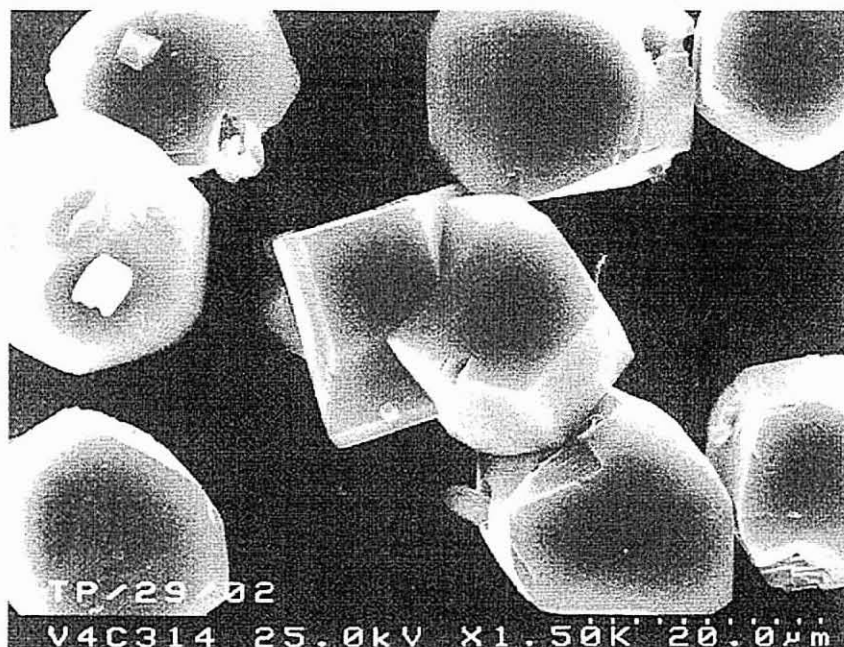


Figura III.3: Fotografia de SEM do ETS-10 (síntese com TiCl_3).

Quando outras fases cocrystalizam com o ETS-10 não se consegue efectuar a sua separação, devido ao facto das dimensões dos seus cristais serem da mesma ordem de grandeza.

1.2 Síntese com anatase

De um modo geral, as sínteses são realizadas da seguinte forma: à solução aquosa de silicato de sódio é acrescentada água destilada, adicionando-se de seguida cloreto e/ou fluoreto de sódio e/ou de potássio. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona a anatase (99% p/p, Merck). De notar que, contrariamente ao que acontece no caso da síntese com o cloreto de titânio (III), a anatase não reage com a solução alcalina de silicato à temperatura ambiente, não se formando um gel. Não são adicionadas sementes de ETS-10. Depois de bem agitada a mistura, é efectuada a medição do pH. Os passos seguintes são idênticos aos da síntese com TiCl_3 . Excluindo a anatase, os outros reagentes utilizados foram os mesmos que na síntese com TiCl_3 .

Uma síntese típica de ETS-10 é efectuada da seguinte forma: a 20.0 g de solução de silicato de sódio são adicionados 20.0 g de água destilada, 6.90 g de

cloreto de sódio e 1.30 g de cloreto de potássio. Esta mistura é agitada até obter-se uma solução homogênea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, 1.30 g de anatase. O pH resultante é 10.4. A cristalização é efectuada a 230 °C durante 24 horas. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 5.2 Na₂O: 0.5 K₂O: TiO₂: 5.5 SiO₂: 113 H₂O.

Com esta síntese a única fase que se obtém é ETS-10 como se pode verificar pelas análises de DRX (Figura III.4) e de espectroscopia de RMN de ²⁹Si (Figura III.5). As dimensões dos cristais, determinadas por SEM, são de aproximadamente 600 nm (Figura III.6), dez vezes inferiores às obtidas quando se utiliza o cloreto de titânio (III). Ao fim de 24 horas, pela a DRX, ainda revela a presença de anatase que não reagiu. Só ao fim de três dias de síntese é que se consegue eliminá-la totalmente. Este ponto será focado quando se estudar a síntese em função do tempo.

A composição do ETS-10 sintetizado desta forma é idêntica à do material preparado pelo outro método.

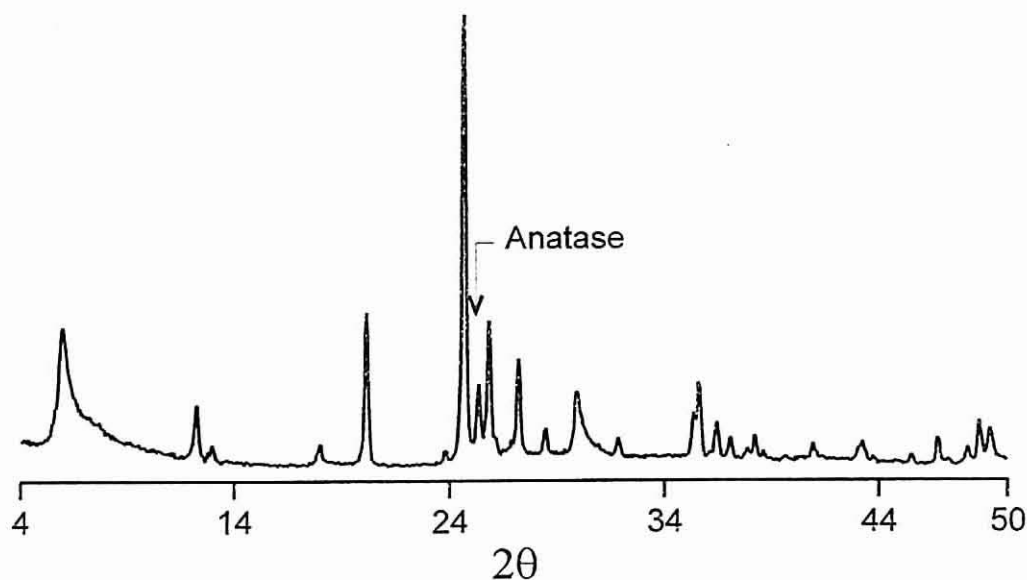


Figura III.4: Difractograma de DRX do ETS-10 (síntese com anatase).

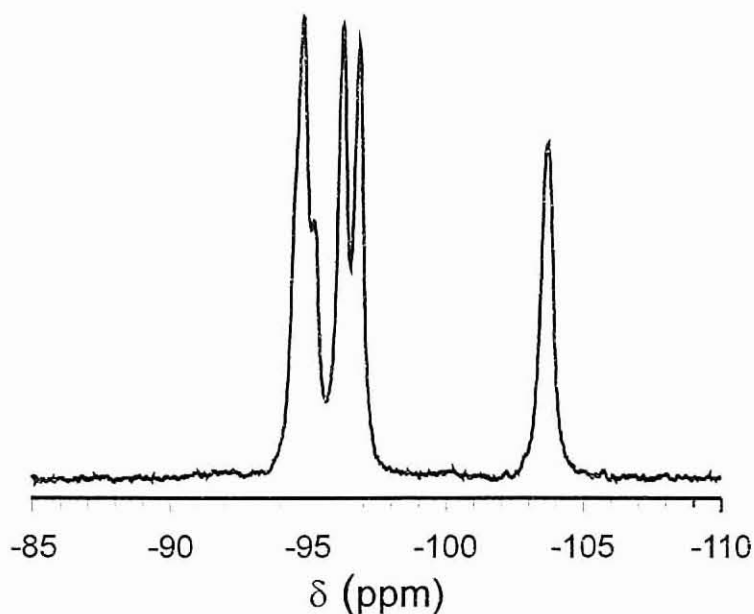


Figura III.5: Espectro de RMN de ^{29}Si do ETS-10 (síntese com anatase).

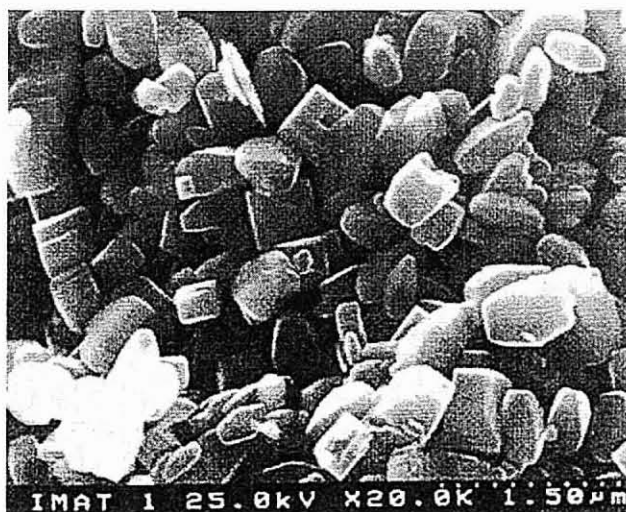


Figura III.6: Fotografia de SEM do ETS-10 (síntese com anatase).

Contrariamente ao que acontece nas sínteses com cloreto de titânio (III), quando outras fases cocrystalizam com o ETS-10 estas são facilmente separadas por filtração, porque as dimensões dos seus cristais são, pelo menos, uma ordem de grandeza superiores às do ETS-10. Não se consegue separar por este método a anatase residual que não reagiu, porque as suas dimensões são da mesma ordem de grandeza das do ETS-10. Desta forma obtêm-se facilmente ETS-10 sem a presença de outras fases.

2. Influência do ião fluoreto

Na patente do ETS-10 [1] Kuznicki refere que a utilização do ião fluoreto é optativa para a sua síntese, contribuindo para a solubilização do titânio, mas, à excepção de um exemplo, todos os restantes aí apresentados o utilizam; procurámos, por isso, determinar a sua importância.

2.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Neste estudo efectuaram-se dois tipos de sínteses:

- Sínteses em que se utilizaram sementes de ETS-10.
- Sínteses sem utilização de sementes de ETS-10.

A composição do gel nas sínteses em que se utilizaram sementes de ETS-10 foi, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 4.7 Na₂O: 1.5 K₂O: TiO₂: 5.5 SiO₂: 122 H₂O. As quantidades de fluoreto de potássio e de cloreto de potássio foram variadas de forma a manter a quantidade de potássio constante e desta forma só variar a razão molar entre o anião fluoreto e o titânio. O pH das sínteses foi de 10.6. As sínteses foram efectuadas a 230 °C durante dois dias.

A razão molar F/Ti foi variada entre zero e três e pela análise de DRX (**Figura III.7**) e RMN do estado sólido de ²⁹Si (**Figura III.8**) efectuada a cada amostra, os resultados foram idênticos, obtendo-se sempre só ETS-10. De notar que para a síntese sem fluoreto, a resolução dos picos de RMN de ²⁹Si é maior, observando-se mesmo um ombro no pico a -94.5 ppm e o desdobramento do pico a -96.5 ppm, o que nos indica uma maior cristalinidade desta amostra. Com estes resultados pode concluir-se que a presença do ião fluoreto no gel não é importante no caso de se utilizarem sementes de ETS-10.

No estudo em que não se utilizaram sementes de ETS-10 as sínteses foram efectuadas nas mesmas condições que as anteriores e os resultados obtidos mostram que, quando não se utilizam fluoretos, se obtém ETS-10 praticamente puro (menos de 1% de impurezas). Em contrapartida, quando se utilizam

fluoretos a quantidade de outras fases que cocristalizam com o ETS-10 é significativa. Por exemplo, numa síntese em que a razão molar entre o fluoreto e o titânio era de 2.6 obteve-se 85% de ETS-10 e 15% de AM-3 (titanossilicato de composição $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ver Capítulo V). Estas percentagens foram obtidas pela razão entre as áreas dos picos correspondentes nos espectros de RMN de ^{29}Si e a área total do espectro.

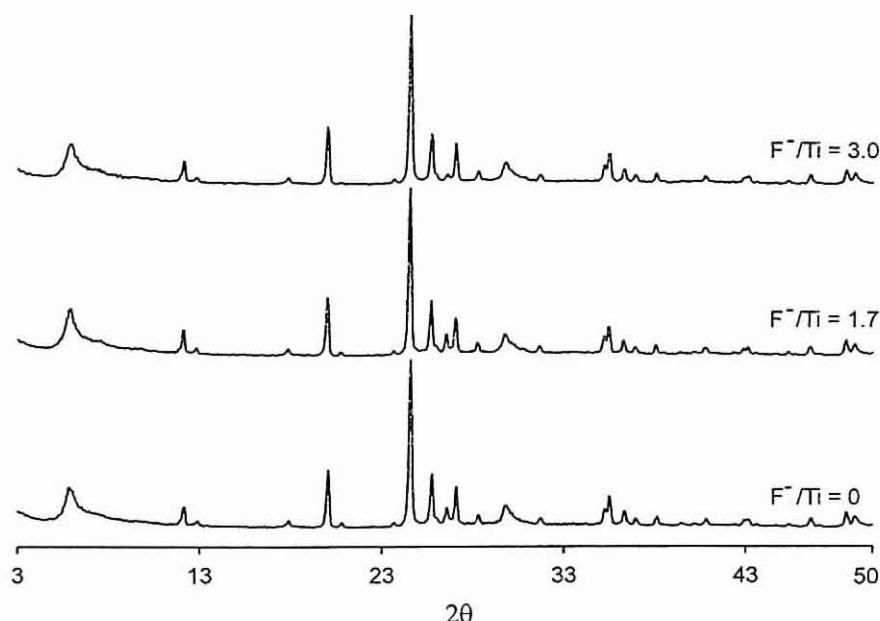


Figura III.7: Difractogramas de DRX dos produtos obtidos com diferentes razões molares F^-/Ti no gel (síntese com TiCl_3).

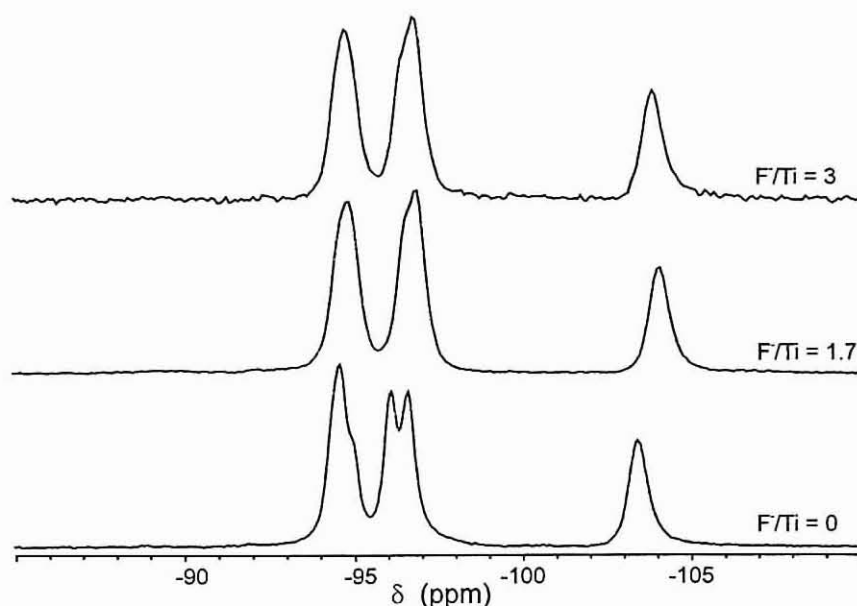


Figura III.8: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos com diferentes razões molares F^-/Ti no gel (síntese com TiCl_3).

Com estes resultados pode-se concluir que a utilização de fluoretos não é necessária para a síntese do ETS-10 quando se utiliza como fonte de titânio o cloreto de titânio (III), tornando-se contraproducente o seu uso no caso em que não se utiliza sementes.

2.2 Síntese com anatase

A composição do gel nas sínteses efectuadas neste estudo foi, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 5.0 Na₂O: 1.3 K₂O: TiO₂: 6.0 SiO₂: 122 H₂O. As quantidades de NaCl, NaF, KCl e KF foram variadas de forma a manter constante a composição molar em termos de óxidos e, desta forma, só variar a *razão molar entre o anião fluoreto e o titânio*. O pH das sínteses foi de 10.6. Não foram utilizadas sementes. As sínteses foram efectuadas a 230 °C durante 30 horas.

A razão molar entre o flúor e o titânio foi variada entre zero e quatro e, pela análise de DRX e espectroscopia de RMN do estado sólido de ²⁹Si efectuada a cada amostra, os resultados foram idênticos. Donde se pode concluir que, contrariamente ao que Kuznicki refere na patente [1], a presença do ião fluoreto na mistura reaccional não é importante para a síntese do ETS-10, pois a quantidade residual de anatase que se obtém no fim da síntese é idêntica quer se utilizem ou não fluoretos. Estes resultados também contradizem os obtidos num artigo muito recente [9] onde se afirma que a adição de fluoretos é essencial para a síntese de ETS-10 quando se utiliza como fonte de titânio a anatase.

De notar que quando se utiliza a anatase como fonte de titânio, contrariamente ao que acontece no caso de se utilizar o cloreto de titânio (III), observa-se nas sínteses com e sem fluoretos a mesma ordem de resolução dos picos de RMN de ²⁹Si (comparar as Figura III.8 e Figura III.9), obtendo-se em ambos os casos o ombro no pico a -94.5 ppm e o desdobramento do pico a -96.5 ppm.

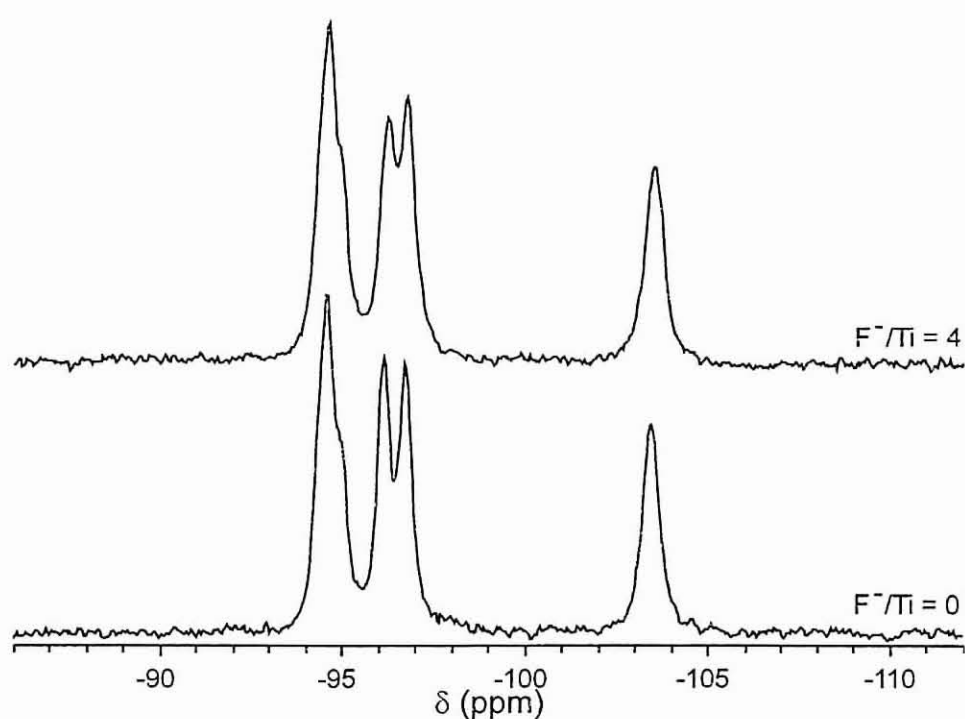


Figura III.9: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos com diferentes razões molares F^-/Ti no gel (síntese com anatase).

Em conclusão, para os dois tipos de fontes de titânio utilizadas na síntese do ETS-10 não é necessária a presença do fluoreto, sendo obtidas as amostras mais cristalinas quando este não é utilizado (tempos de síntese iguais). No caso da anatase, a obtenção de resultados idênticos com e sem fluoretos indica-nos que o passo limitante da síntese com esta fonte é a sua solubilização na mistura reacional. Este resultado será confirmado com os restantes estudos.

3. Influência da temperatura

3.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Para estudar a influência da temperatura na síntese do ETS-10 foram realizados ensaios a 175, 200, e 230°C, para três valores de pH, 10.3, 10.4 e 10.5. A composição molar do gel nas sínteses efectuadas neste estudo foi, em termos de óxidos, a seguinte: 4.7 Na₂O: 0.86 K₂O: TiO₂: 6.0 SiO₂: 122 H₂O. Foram adicionadas sementes de ETS-10 ao gel. As quantidades de hidróxido de sódio e de cloreto de sódio foram variadas de forma a manter a quantidade de sódio constante e desta forma só variar o pH. Os tempos de síntese foram de 120 horas a 175 °C, 36 h a 200 °C e 24 h a 230 °C.

Analizando os resultados da DRX observa-se que para o pH de 10.3 (Figura III.10) ao fim de 5 dias a 175 °C, embora se verifique a presença dos picos correspondentes ao ETS-10, a síntese ainda não está completa. Nota-se a presença de uma banda muito larga entre 18° e 35° 2θ, correspondente a material amorfo, e um pico largo a 21.5° 2θ, correspondente a uma fase intermédia não identificada. A 200 °C nota-se somente um pequeno pico largo a 21.5° 2θ, enquanto que a 230 °C obtém-se ETS-10 sem material amorfo, mas com uma pequena quantidade de quartzo como impureza, devida a ter-se utilizado um pequeno excesso de silício durante a síntese (a razão entre o silício e o titânio no ETS-10 é de 5 enquanto que a no gel foi de 6). Estes resultados são comprovados por RMN de ²⁹Si. Os espectros correspondentes (Figura III.11) mostram uma melhor resolução dos picos com o aumento da temperatura (medida pela largura dos picos a meia altura; no sinal a -94.5 ppm as larguras são de 89.7, 78.0 e 67.3 Hz para os ensaios a 175, 200 e 230 °C, respectivamente), o que indica uma maior cristalinidade das amostras. Também se observa a presença de um pico muito largo, entre -80 e -120 ppm, para o ensaio a 175 °C correspondente a material amorfo. Quando a quantidade de quartzo presente no

produto final é muito pequena comparativamente com a do ETS-10, o seu pico nos espectros de RMN de ^{29}Si (-107 ppm [12]) não é detectado. Esta situação é provocada pela utilização, aquando da aquisição dos espectros, de um tempo entre impulsos de 45° de 35 s, optimizado para os sinais do ETS-10 (T_1 máximo de 26 ± 3 s) mas muito inferior ao tempo de relaxação longitudinal do quartzo (muito longo, talvez da ordem de várias horas [12]). Esta situação implica que o espectros de RMN de ^{29}Si adquiridos desta forma não sejam quantitativos em relação ao quartzo. A 200°C verifica-se uma contaminação residual com a fase AM-1 (titanossilicato de composição $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ver Capítulo V).

Para o pH de 10.4, os difractogramas de DRX (Figura III.12) e os espectros de RMN de ^{29}Si (Figura III.13) mostram que se obtém ETS-10 em todas as situações embora se note ainda um pequeno pico a $21.5^\circ 2\theta$ no difractograma de DRX para o ensaio à temperatura de 175°C . As larguras a meia altura dos picos a -94.5 ppm nos espectros de RMN diminuem com o aumento da temperatura (67.7, 67.6 e 59.9 Hz para os ensaios a 175, 200 e 230°C , respectivamente) o que implica um aumento da cristalinidade das amostras. A 200°C continua-se a verificar uma contaminação residual com a fase AM-1. De notar que a quantidade de quartzo que se forma aumenta com a temperatura. Este facto deve-se à cinética de formação do quartzo - temperaturas elevadas favorecem a sua formação [13].

Para o pH de 10.5 (Figura III.14 e Figura III.15), já não se observa o pico a $21.5^\circ 2\theta$ no difractograma de DRX a 175°C , mas aparece uma pequena quantidade da fase AM-1 que cocrystaliza com o ETS-10. Para este pH a cristalinidade das amostras continua a aumentar com a temperatura como comprova a diminuição das larguras a meia altura dos picos a -94.5 ppm nos espectros de RMN de ^{29}Si (66.5, 60.7 e 55.6 Hz para os ensaios a 175, 200 e 230°C , respectivamente). Notar a diminuição da quantidade de quartzo em relação aos outros pH's. Esta diminuição deve-se a uma maior solubilidade dos silicatos com o aumento do pH [13].

Com estes resultados pode-se concluir que se consegue obter ETS-10 em toda esta gama de temperatura e de pH, obtendo-se os melhores resultados à temperatura 230°C , com tempos de síntese mais curtos para uma mesma cristalinidade.

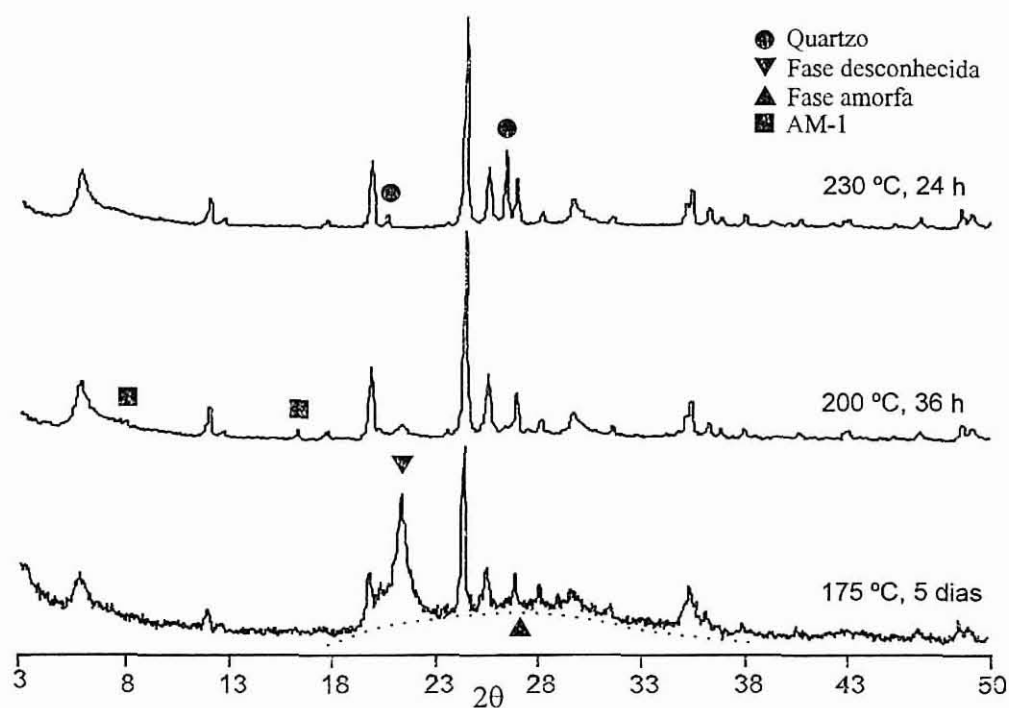


Figura III.10: Difractogramas de DRX dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.3 (síntese com TiCl_3).

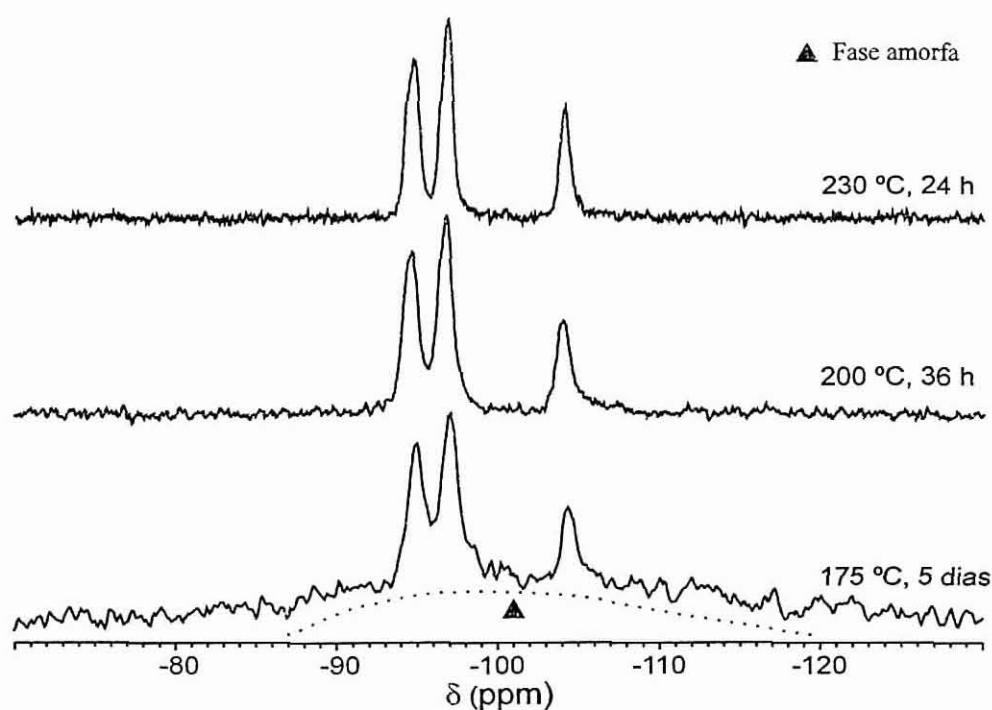


Figura III.11: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.3 (síntese com TiCl_3).

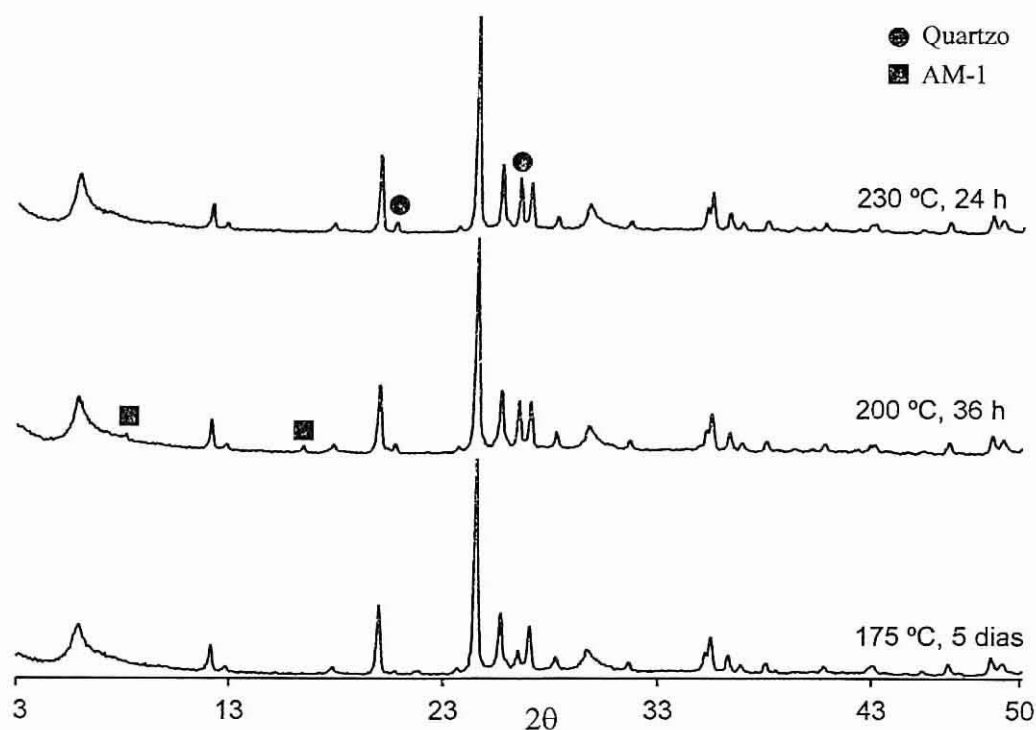


Figura III.12: Difractogramas de DRX dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.4 (síntese com TiCl_3).

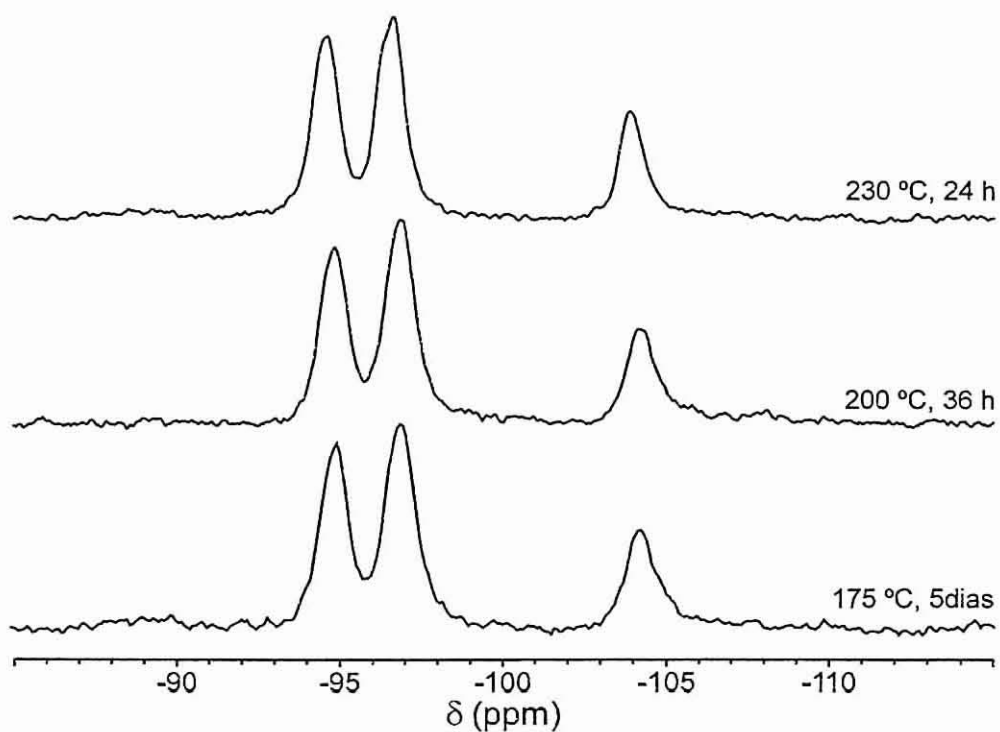


Figura III.13: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.4 (síntese com TiCl_3).

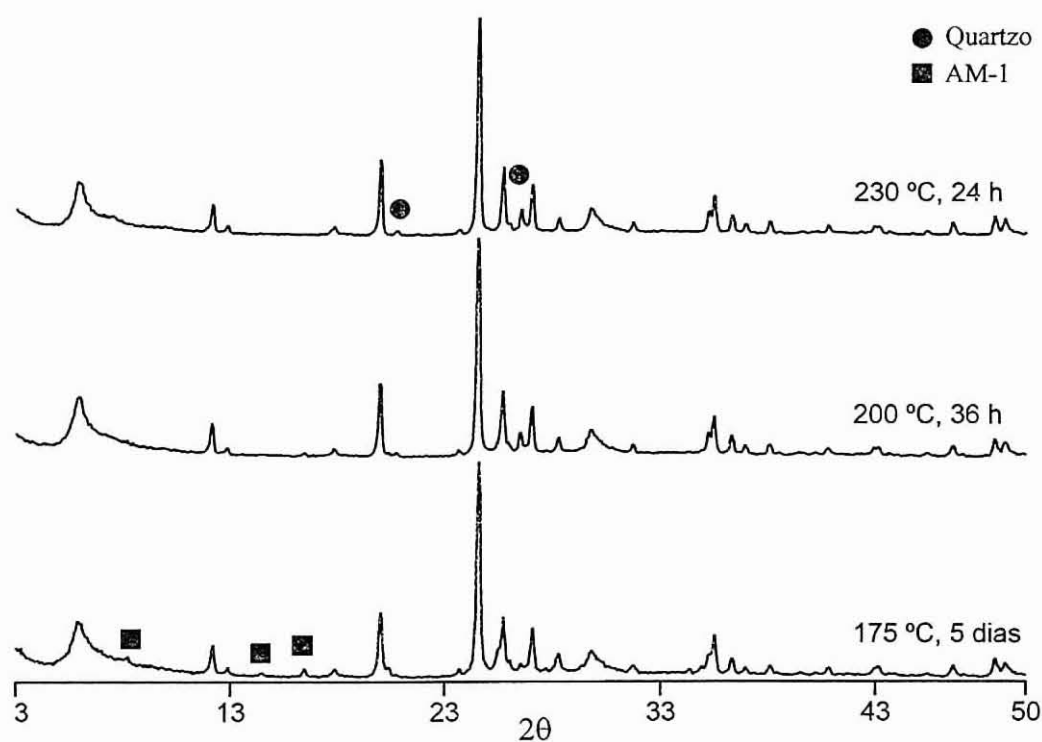


Figura III.14: Difractogramas de DRX dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.5 (síntese com TiCl_3).

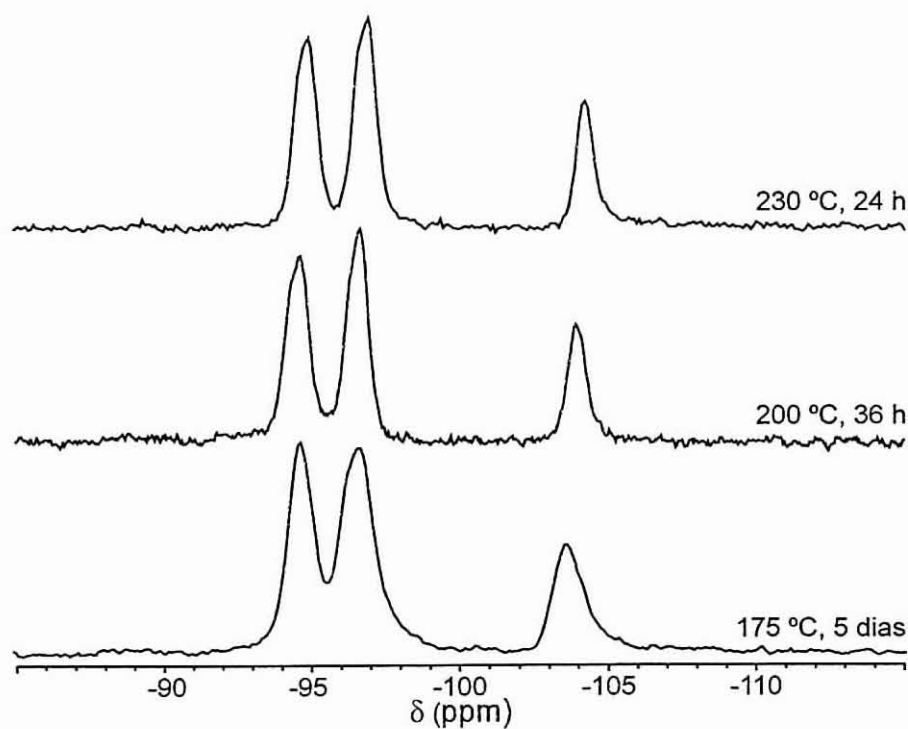


Figura III.15: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.5 (síntese com TiCl_3).

3.2 Síntese com anatase

Para estudar a influência da temperatura na síntese do ETS-10 foram realizados ensaios entre 175 e 230 °C. Estudou-se este efeito a dois pH's, 10.3 e 10.8. A composição molar do gel nas sínteses efectuadas neste estudo foi em termos de óxidos a seguinte: 4.6 Na₂O: 1.5 K₂O: TiO₂: 5.6 SiO₂: 130 H₂O. Não foram adicionadas sementes. As quantidades de hidróxido de sódio e de cloreto de sódio foram variadas de forma a manter a quantidade de sódio constante e desta forma só variar o pH. Os tempos de síntese foram de 3 dias a 175 °C e um dia a 230 °C.

Analisando os resultados da DRX observa-se que para pH 10.3 (Figura III.16) ao fim de 3 dias a 175 °C, embora se verifique a presença dos picos correspondentes ao ETS-10, a síntese ainda não está completa. O pico correspondente à anatase é de longe o mais intenso, sinal da presença de uma grande quantidade de anatase que ainda não reagiu. Além disso, nota-se a presença de quartzo, sendo a intensidade do pico mais intenso deste superior à do pico mais intenso do ETS-10, o que nos indica a presença de uma quantidade apreciável de quartzo. A 230 °C e ao fim de um dia obtém-se ETS-10 sem a presença de outras fases que podem cocristalizar como por exemplo o ETS-4 e o AM-2 (titanossilicato de composição K₈[Ti₄Si₁₆O₃₆].5H₂O, ver Capítulo V); no entanto, nota-se a presença de alguma anatase que ainda não reagiu. Os espectros de RMN de ²⁹Si correspondentes (Figura III.18) mostram a presença de quartzo na síntese a 175 °C e um nítido aumento de resolução dos sinais para a temperatura de 230 °C, o que indica uma maior cristalinidade do material obtido a esta temperatura. Para além disso, a 175 °C observa-se a presença de um pico muito largo, entre -85 e -115 ppm correspondente a material amorfo. Pela análise de RMN de ²⁹Si, podia pensar-se que a quantidade de quartzo em relação à quantidade de ETS-10 era pequena, o que não corresponde à realidade. Esta situação é provocada pela utilização de um tempo curto entre impulsos aquando da aquisição dos espectros, como já foi referido na página 106.

Para o pH de 10.8, os difractogramas de DRX, Figura III.17, e de RMN de ²⁹Si, Figura III.19, mostram que para a temperatura de 175 °C e ao fim de 3 dias, embora se verifique a presença dos picos correspondentes ao ETS-10, a síntese

ainda não está completa, pois continua a existir uma grande quantidade de anatase que ainda não reagiu (pico mais intenso). Estes espectros mostram também que a cristalinidade do ETS-10 é inferior à obtida para a temperatura de 230 °C e pH de 10.3. Quando se analisam os resultados da síntese realizada à temperatura de 230 °C e pH de 10.8, observa-se que para além do ETS-10 também se obtêm ETS-4 e AM-3 em quantidades idênticas às do ETS-10 (pela análise de RMN de ^{29}Si), e que parte da anatase ainda não reagiu. A cristalinidade do ETS-10 obtido também é inferior.

Com estes resultados pode-se concluir que se consegue obter ETS-10 em toda esta gama de temperatura e de pH, embora com resultados muito diferentes a nível de pureza e cristalinidade. Os melhores resultados são obtidos a 230 °C e a pH de 10.3.

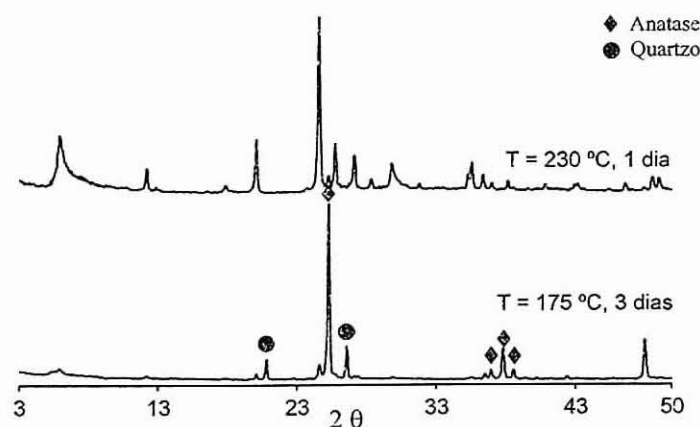


Figura III.16: Difractogramas de DRX dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.3 (síntese com anatase).

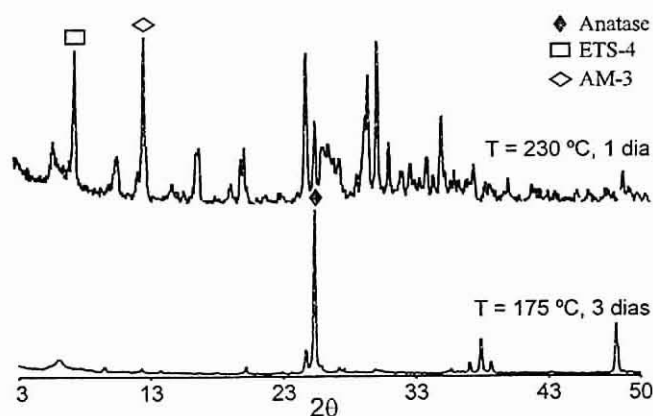


Figura III.17: Difractogramas de DRX dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.8 (síntese com anatase).

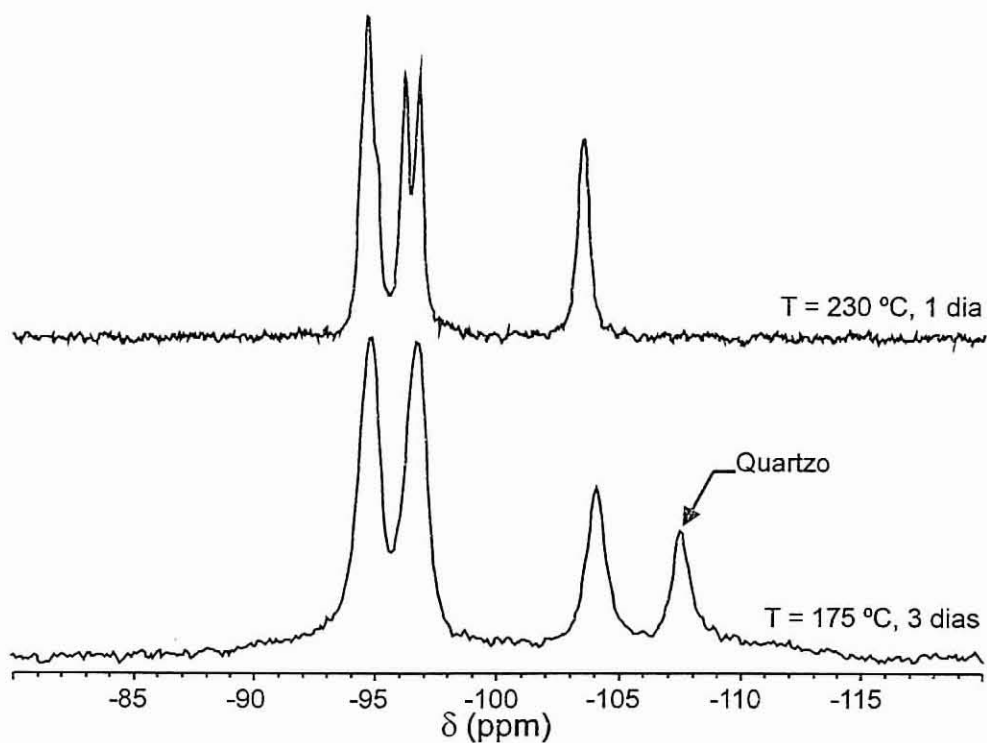


Figura III.18: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.3 (síntese com anatase).

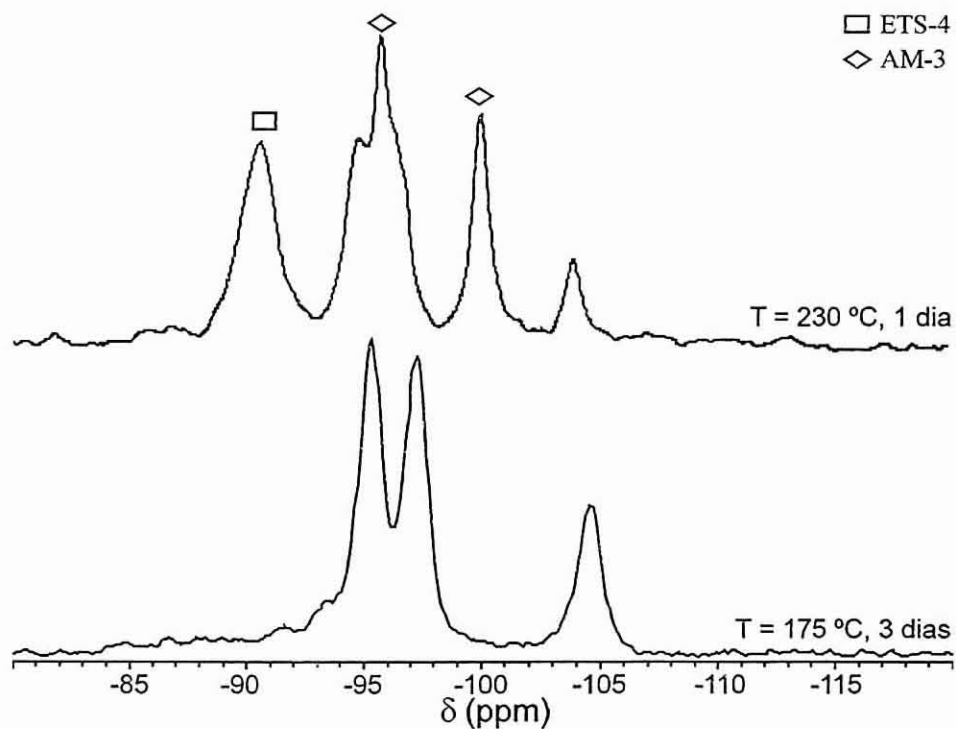


Figura III.19: Espectros de RMN de ^{29}Si dos produtos obtidos a diferentes temperaturas a partir de um gel de pH=10.8 (síntese com anatase).

Se se compararem os resultados das sínteses com cloreto de titânio (III) a pH de 10.3 e temperatura de 175 °C com os da anatase à mesma temperatura e pH (Figura III.10 e Figura III.16) conclui-se que em ambos os casos a síntese não está completa, mas enquanto que no caso da síntese com o cloreto de titânio (III) se obtém ETS-10 e uma fase amorfa de silício e titânio, no caso da anatase obtém-se quartzo e a própria anatase. Isto indica que no primeiro caso a etapa inicial da síntese é a formação de um gel de silício e titânio com posterior reorganização no sentido da formação do ETS-10. No segundo caso não há formação do gel, mas sim uma etapa de dissolução da anatase com reacção imediata com as espécies de silicatos presentes em solução, seguindo-se a incorporação destes na rede dos núcleos de ETS-10 entretanto formados. A formação do quartzo é explicada pelo grau de sobressaturação do meio em espécies de silicatos e pela indisponibilidade de titânio provocada pela lenta dissolução da anatase. Como a dissolução da anatase aumenta com a temperatura e com a alcalinidade do meio, quando se aumenta a temperatura e/ou o pH a formação do quartzo é diminuída ou anulada, ver Figura III.16 e Figura III.17. Estes pontos serão focados posteriormente aquando do estudo da síntese em função do tempo para cada um dos casos.

Nos artigos em que se descreve a síntese do ETS-10 com TiCl_3 [1, 6 e 7], as temperaturas estudadas variaram entre 150 e 200 °C com tempos de síntese entre 3 e 15 dias. No caso da anatase, no único artigo em que se utiliza esta fonte de titânio [9], a síntese aí apresentada foi realizada a 200 °C em dois dias. Neste estudo conseguiu-se obter ETS-10 em 24 horas a 230 °C para os dois tipos de fontes de titânio utilizadas. Como a temperatura não é o único factor que influencia o tempo de síntese é difícil comparar os resultados mas pode-se afirmar com estes resultados que quando se utiliza temperaturas mais elevadas o tempo de síntese diminui. Estes resultados estão de acordo com a influência da temperatura na síntese de zeólitos [13].

4. Influência do pH

4.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Para estudar a influência do pH no tipo de titanossilicato que se forma variou-se aquele entre 9.5 e 11.7. As sínteses foram efectuadas à temperatura de 230 °C durante dois dias. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de 4.8 Na₂O: 1.1 K₂O: TiO₂: 5.5 SiO₂: 122 H₂O. Foram adicionadas sementes de ETS-10 ao gel.

Das análises de DRX, Figura III.20, e de espectroscopia de RMN de ²⁹Si, Figura III.21, efectuadas aos sólidos resultantes obtiveram-se os seguintes resultados em função do pH:

- pH < 9.5 obtém-se somente material amorfo.
- pH < 10 obtém-se AM-1. De notar que esta fase também pode ser obtida para valores superiores se se utilizar como fonte de cátions reagentes só com sódio.
- pH entre 10 e 10.7 obtém-se ETS-10.
- pH > 10.7 começa a obter-se ETS-4, passando este a ser a fase predominante a pH mais elevado.

Para analisar o efeito do pH no tempo de síntese podem examinar-se os resultados das sínteses efectuadas a pH de 10.25, 10.40 e 10.60, à temperatura de 175 °C durante cinco dias e em que a composição molar do gel em termos de óxidos era de 4.7 Na₂O: 1.5 K₂O: TiO₂: 5.5 SiO₂: 122 H₂O. Os difractogramas de DRX para estes ensaios são apresentados na Figura III.22. Verifica-se que para o pH de 10.25 a síntese ainda se encontra longe de estar concluída; para o pH de 10.4 a síntese está muito mais adiantada mas ainda se nota a presença de um pequeno pico a 21.5 2θ; para o pH de 10.5 este pico já desapareceu, embora se note a presença de pequenos picos estranhos ao difractograma de raios-X do ETS-10 e correspondentes à impureza AM-1. Com estes resultados fica comprovado o efeito da diminuição do tempo de síntese do ETS-10 com o

aumento do pH. Estas observações estão de acordo com a influência do pH na síntese de zeólitos [13].

Conclui-se que a zona óptima de pH para a obtenção de ETS-10 é a de 10.5 ± 0.2 para a temperatura de 230 °C.

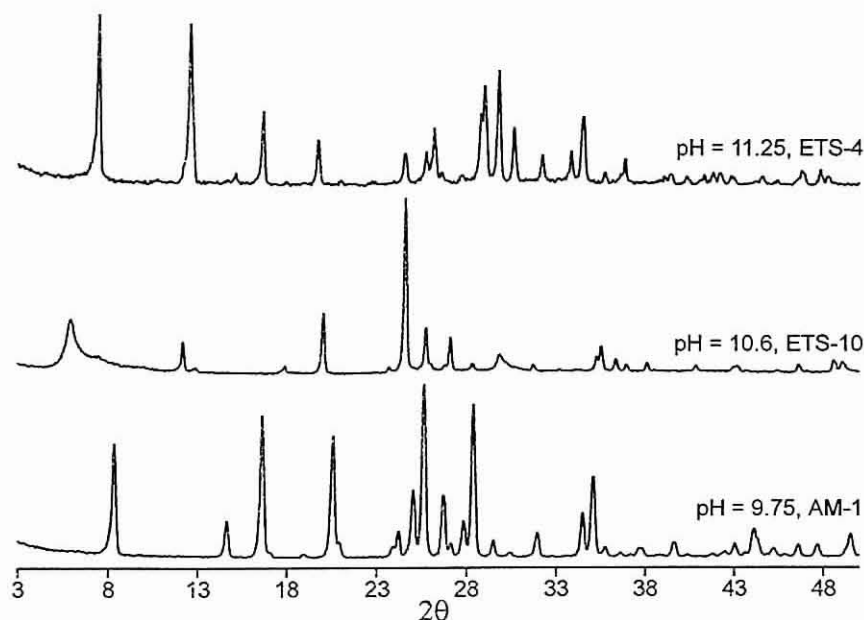


Figura III.20: Difractogramas de DRX para os ensaios a 230 °C e a diferentes valores de pH (síntese com TiCl_3).

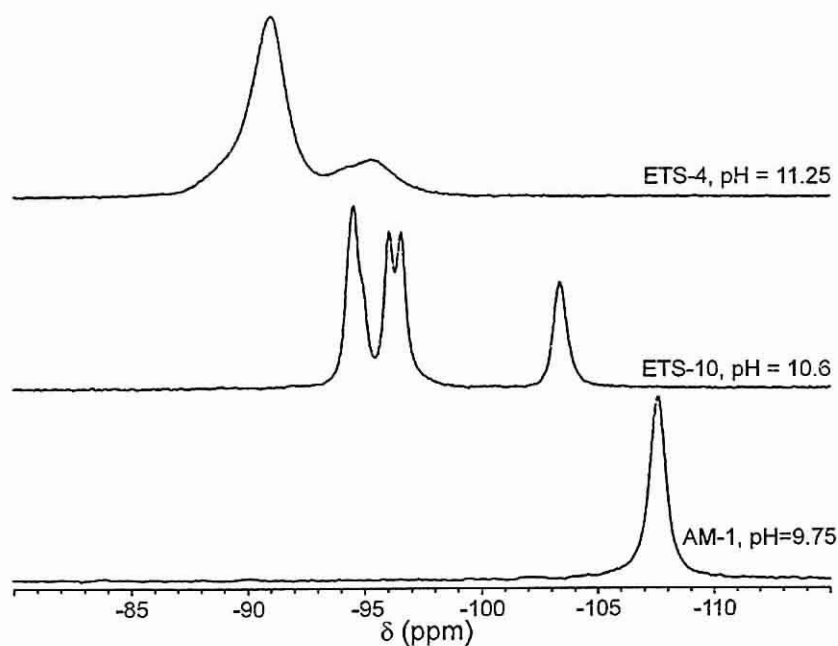


Figura III.21: Espectros de RMN de ^{29}Si para os ensaios a 230 °C e a diferentes valores de pH (síntese com TiCl_3).

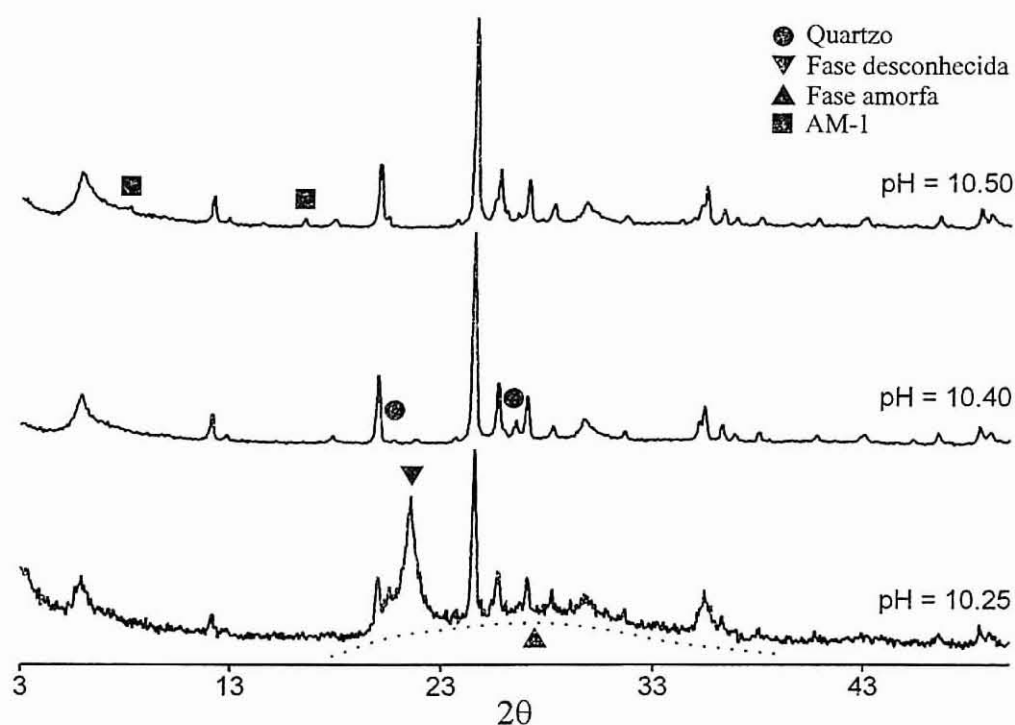


Figura III.22: Difractogramas de DRX para os ensaios a 175 °C e a diferentes valores de pH (síntese com TiCl_3).

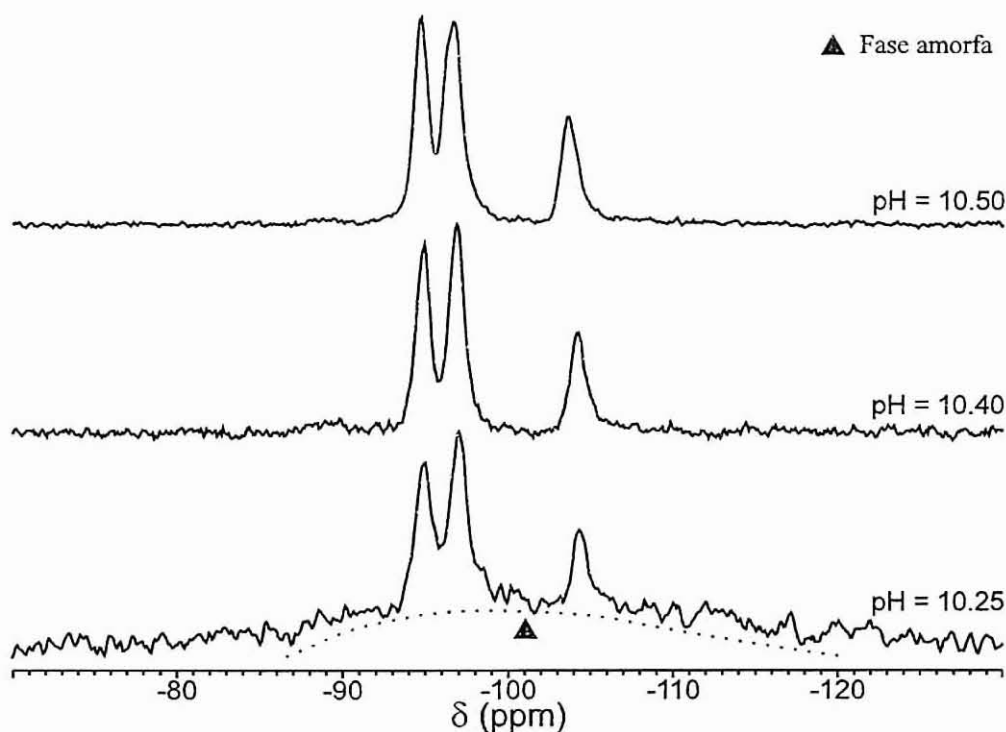


Figura III.23: Espectros de RMN de ^{29}Si para os ensaios a 175 °C e a diferentes valores de pH (síntese com TiCl_3).

4.2 Síntese com anatase

Para se estudar a influência do pH no tipo de titanossilicato que forma, variou-se este entre 2.5 e 12.0. As sínteses foram efectuadas à temperatura de 230 °C durante 36 horas. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de 5.5 Na₂O: 0.5 K₂O: TiO₂: 5.5 SiO₂: 122 H₂O. Não foram adicionadas sementes.

Das análises de DRX, Figura III.24, e RMN de ²⁹Si, Figura III.25, efectuadas aos sólidos resultantes obtiveram-se os seguintes resultados em função do pH:

- Para meio ácido ou pouco alcalino, pH menor do que 9, a anatase não se dissolve e obtém-se uma fase siliciosa amorfa.
- Para pH's de 9.8±0.4 obtém-se ETS-10 conjuntamente com uma grande quantidade de quartzo (pico mais intenso no difractograma de DRX). Uma parte da anatase não se dissolveu.
- Para pH's de 10.4±0.2 obtém-se ETS-10 muito cristalino como se pode observar pela análise de RMN de ²⁹Si.
- Para pH's de 10.8±0.2 obtém-se uma mistura de fases de ETS-10, ETS-4 e AM-3.
- Para valores de pH superiores a 11 obtém-se ETS-4.

Destes resultados pode-se concluir que a zona óptima de pH, na temperatura de 230 °C, para a obtenção de ETS-10 é a de 10.4±0.2.

Na patente do ETS-10 [1], Kuznicki refere, de uma forma geral, que o pH da mistura reaccional deve situar-se entre 9.9 e 10.3±0.1 e que para os valores inferiores desta gama o quartzo aparece como impureza enquanto que para os valores mais elevados forma-se uma mistura de titanossilicatos (ETS-10 e ETS-4). As sínteses de ETS-10 aí apresentadas foram efectuadas entre 150 e 175 °C e a fonte de titânio utilizada foi o cloreto de titânio (III). Os resultados por nós obtidos mostram que, ao contrário do que é referido por Kuznicki, para a gama inferior de valores de pH e no caso de se utilizar o TiCl₃ como fonte de titânio, a fase que se forma é o AM-1 e não o quartzo, sendo esta a fase que se forma no caso de se utilizar a anatase. Esta diferença de resultados entre as duas fontes de titânio é devida à baixa solubilidade da anatase nessa gama de valores de pH. A zona óptima de valores de pH para a síntese do ETS-10 é de cerca de 10.4 para as duas fontes utilizadas, resultado concordante com o de Kuznicki. Os resultados na gama superior de valores de pH são idênticos para

ambas as fontes e idênticos aos de Kuznicki com a diferença de, além do ETS-4, se obterem outras fases como o AM-3.

Em relação aos outros artigos sobre a síntese do ETS-10 [3-9] não se podem comparar os nossos resultados com os aí descritos uma vez que o método por eles utilizado para efectuar a medição do pH é diferente.

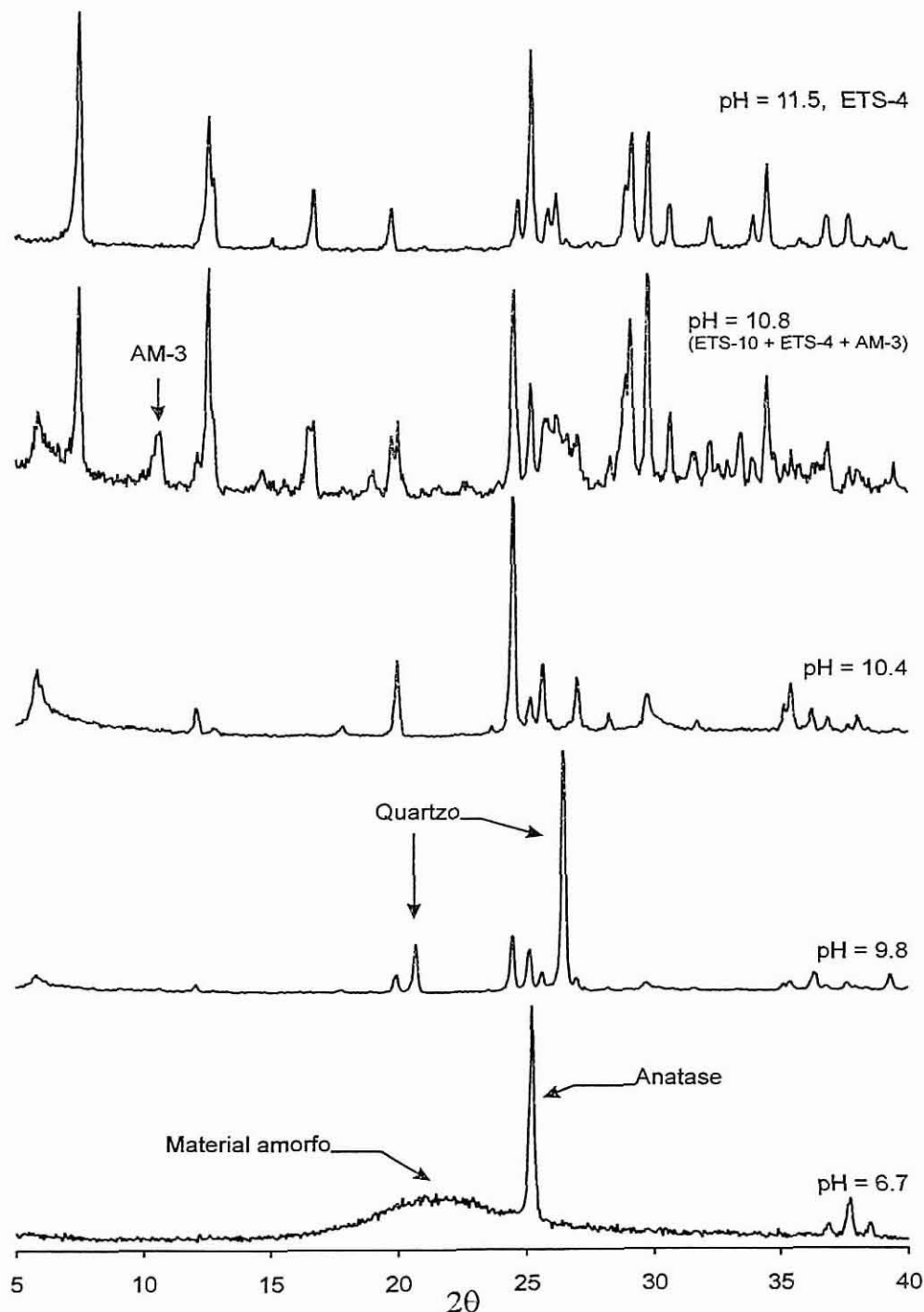


Figura III.24: Difractogramas de DRX para os ensaios a 230 °C e a diferentes valores de pH (síntese com anatase).

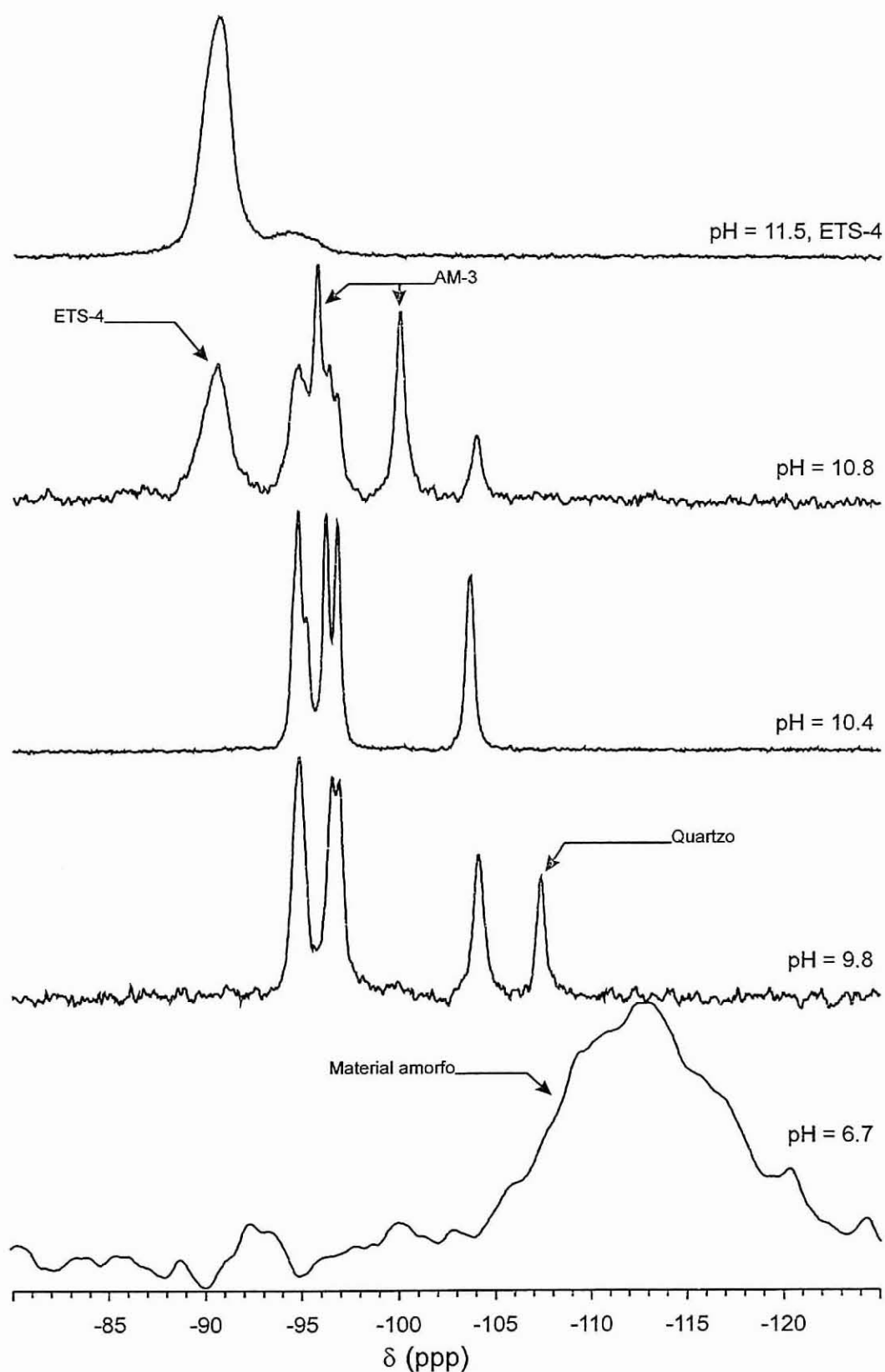


Figura III.25: Espectros de RMN de ^{29}Si para os ensaios a 230 °C e a diferentes valores de pH (síntese com anatase).

5. Influência dos cátions sódio e potássio

Para determinar a influência dos cátions sódio e potássio na síntese do ETS-10 efectuaram-se diferentes sínteses em que só se variou a percentagem relativa de cada cátion mantendo-se as outras variáveis constantes.

5.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Os estudos foram efectuados a 230 °C durante dois dias, e alguns dos resultados foram comprovados a 200 °C. Em termos de óxidos a composição molar do gel nas sínteses efectuadas foi de 6 M_2O : TiO_2 : 5.5 SiO_2 : 122 H_2O , em que M_2O representa a soma de Na_2O e K_2O . Foram adicionadas sementes de ETS-10 ao gel. A percentagem molar de iões potássio no gel é determinada pela razão molar: $K_2O/(Na_2O + K_2O) \times 100$. O pH do gel foi de 10.5 ± 0.2 .

Das análises de DRX, Figura III.26, e de espectroscopia de RMN de ^{29}Si , Figura III.27, efectuadas aos sólidos resultantes obteve-se os seguintes resultados em função da percentagem molar de iões potássio no gel:

- Entre 0 e 4%, zona extremamente rica em sódio, dificilmente se obtém ETS-10. Os produtos resultantes são, normalmente, o AM-1 e o AM-3, dependendo a quantidade de cada um do tempo de síntese. Primeiro forma-se AM-1 e depois AM-3. O ETS-10 pode ser obtido se se aumentar a quantidade de sementes adicionadas ao gel inicial e a razão Si/Ti e trabalhar a um pH de 10.5. Mesmo assim, forma-se uma pequena quantidade de impurezas.
- Entre 4 e 14%, obtém-se, geralmente, ETS-10 mas contaminado com AM-1 e/ou AM-3. A síntese de ETS-10 nesta zona é muito sensível à percentagem de potássio; à utilização ou não de sementes e à sua qualidade, bastando uma pequena contaminação das sementes com outra fase para aumentar muito a quantidade de impurezas; ao pH, para pH's mais elevados diminui a quantidade de

impurezas. Optimizando estes factores consegue-se obter ETS-10 puro, por exemplo a pH de 10.6 e com 10 e 14% de potássio e com sementes de ETS-10 de boa qualidade.

- Entre 15 e 30% é a zona óptima para a síntese de ETS-10, obtendo-se amostras puras e muito cristalinas num tempo curto de síntese, entre 18 e 36 horas.
- Entre 30 e 60% continua a obter-se ETS-10 mas com uma menor cristalinidade, para tempos de síntese iguais aos anteriores. Para aumentar a cristalinidade, tornam-se necessários tempos de síntese maiores em função da percentagem de potássio.
- Para valores superiores a 60% começa-se a obter impurezas de AM-2, sendo esta a fase principal para valores superiores a 80%.

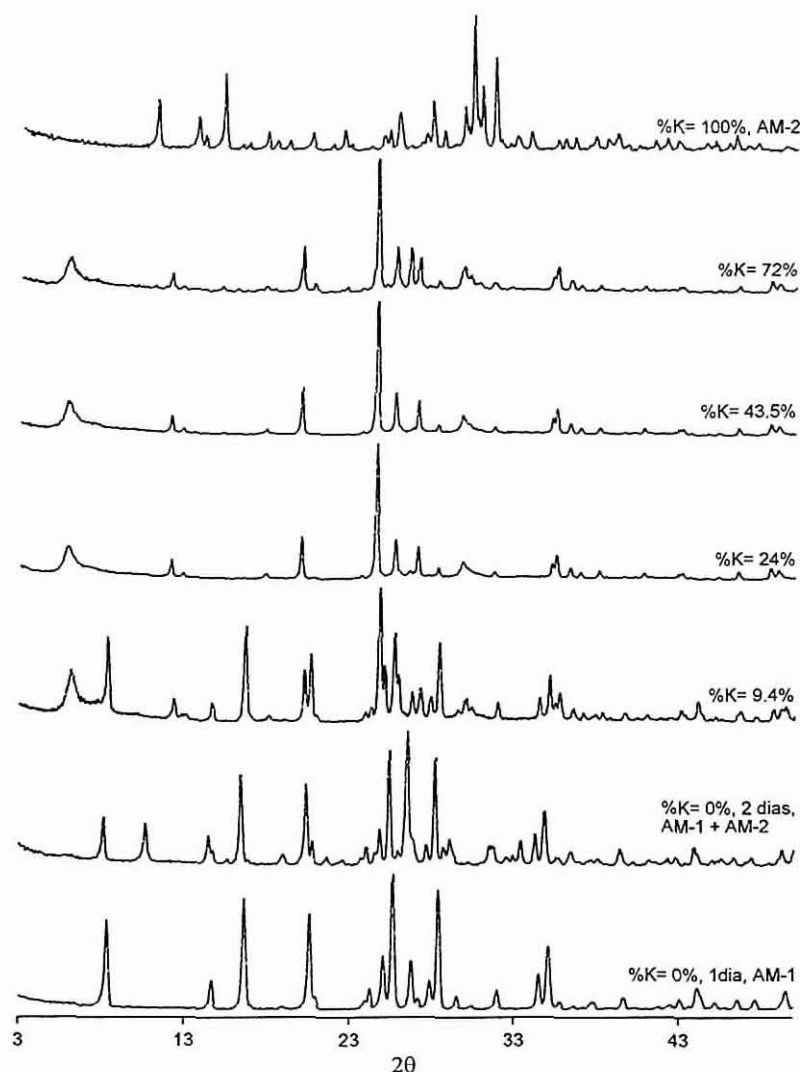


Figura III.26: Estudo da influência dos cationes. Difractogramas de DRX para as sínteses efectuadas a 230 °C durante dois dias e a pH de 10.5 (síntese com TiCl_3).

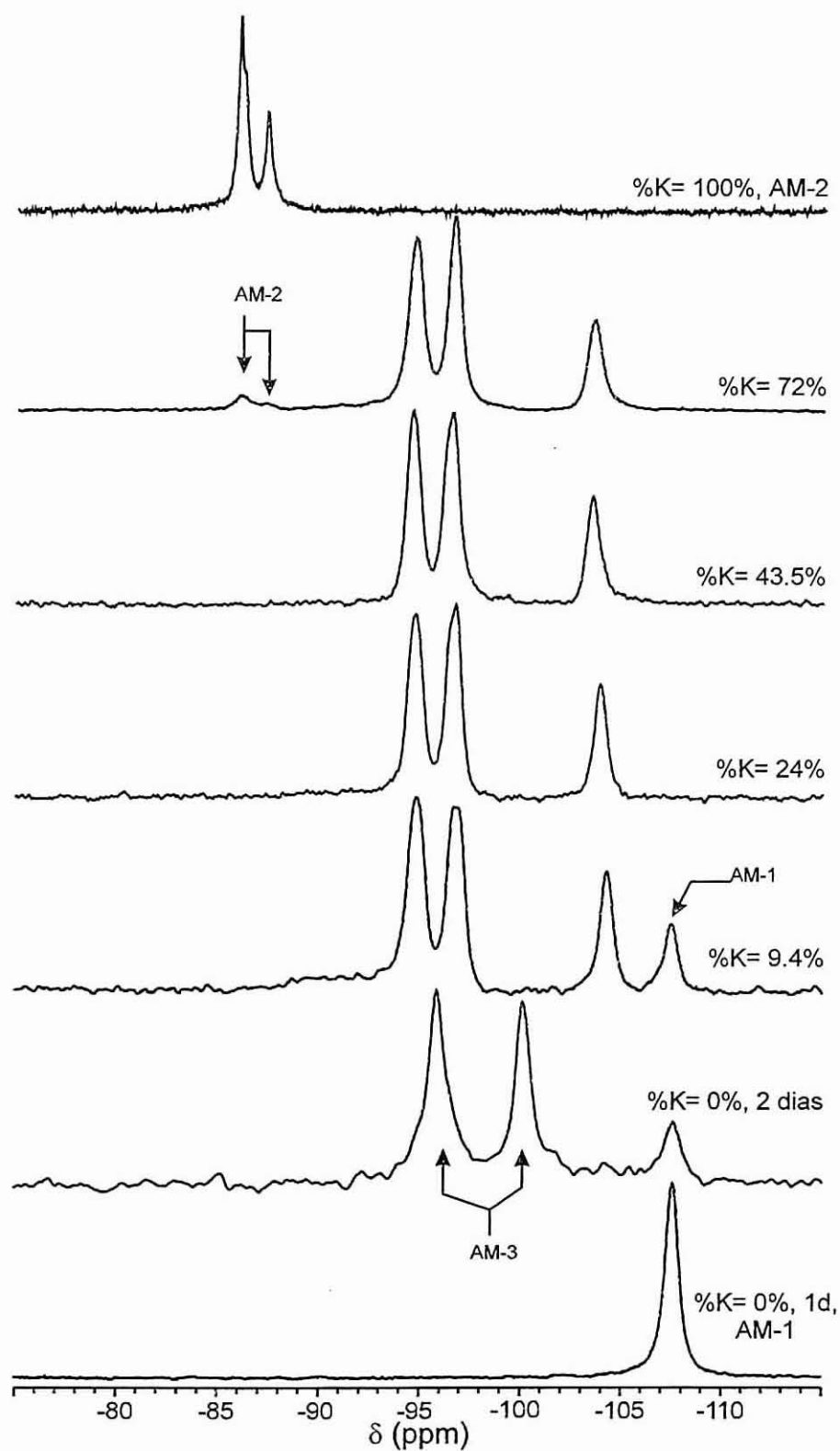


Figura III.27: Estudo da influência dos cátions. Espectros de RMN de ^{29}Si para as sínteses efectuadas a 230 °C durante dois dias e a pH de 10.5 (síntese com TiCl_3).

5.2 Síntese com anatase

Os estudos foram efectuados a 230 °C durante 36 horas. Em termos de óxidos a composição molar do gel nas sínteses efectuadas foi de 6 M_2O : TiO_2 : 5.8 SiO_2 : 120 H_2O , em que M_2O representa a soma de Na_2O e K_2O . O pH do gel foi de 10.4 ± 0.2 .

Das análises de DRX, Figura III.28, e de espectroscopia de RMN de ^{29}Si , Figura III.29, efectuadas aos sólidos resultantes obtiveram-se os seguintes resultados em função da percentagem molar de potássio no gel:

- Para valores de 0 a 1%, sínteses em que a quantidade de potássio é proveniente das impurezas dos reagentes, não se consegue obter ETS-10, sendo o resultado da síntese a obtenção de quartzo e anatase que não se dissolveu. Quando se substituiu o cloreto de sódio por fluoreto de sódio, de forma a aumentar a solubilidade da anatase, obteve-se AM-1.
- Para valores até 4%, embora se consiga obter ETS-10 este é pouco cristalino (medido pela intensidade dos picos do difractograma de DRX) e também se obtém outras fases que cocrystalizam como o AM-3. A quantidade de anatase que não reage é muito inferior ao caso anterior e, consequentemente, forma-se muito menos quartzo.
- Para valores superiores a 5% obtém-se praticamente só ETS-10, embora a cristalinidade das amostras para um mesmo tempo de síntese varie em função da percentagem de potássio utilizada, obtendo-se os melhores resultados entre 9 e 20%. De notar a excelente resolução do espectro de RMN de ^{29}Si para o valor %K= 9.3.
- Para valores superiores a 60% começa a formar-se AM-2, sendo esta a fase predominante para valores superiores a 80%.

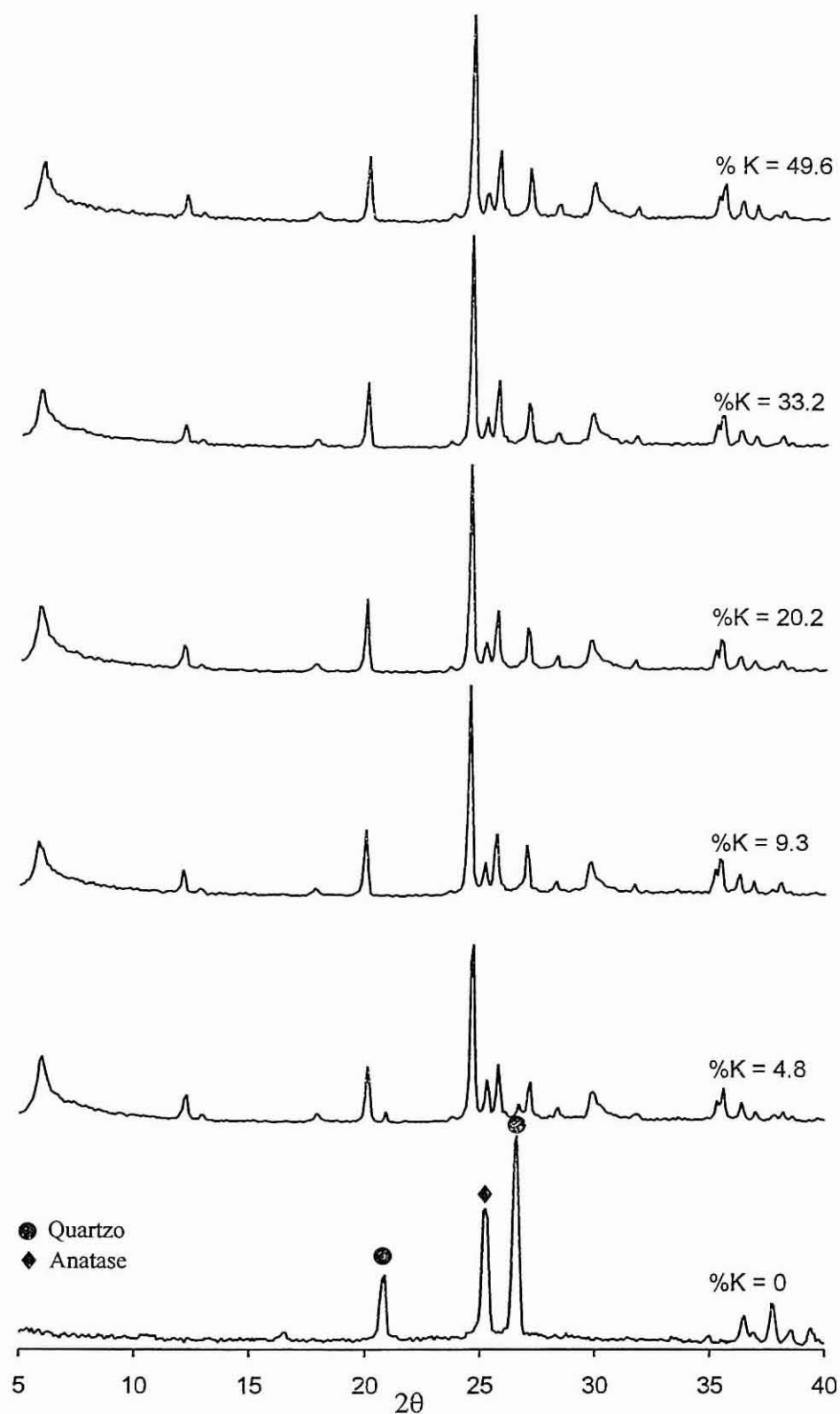


Figura III.28: Estudo da influência dos cátions. Difractogramas de DRX para as sínteses efectuadas a 230 °C durante 36 h e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

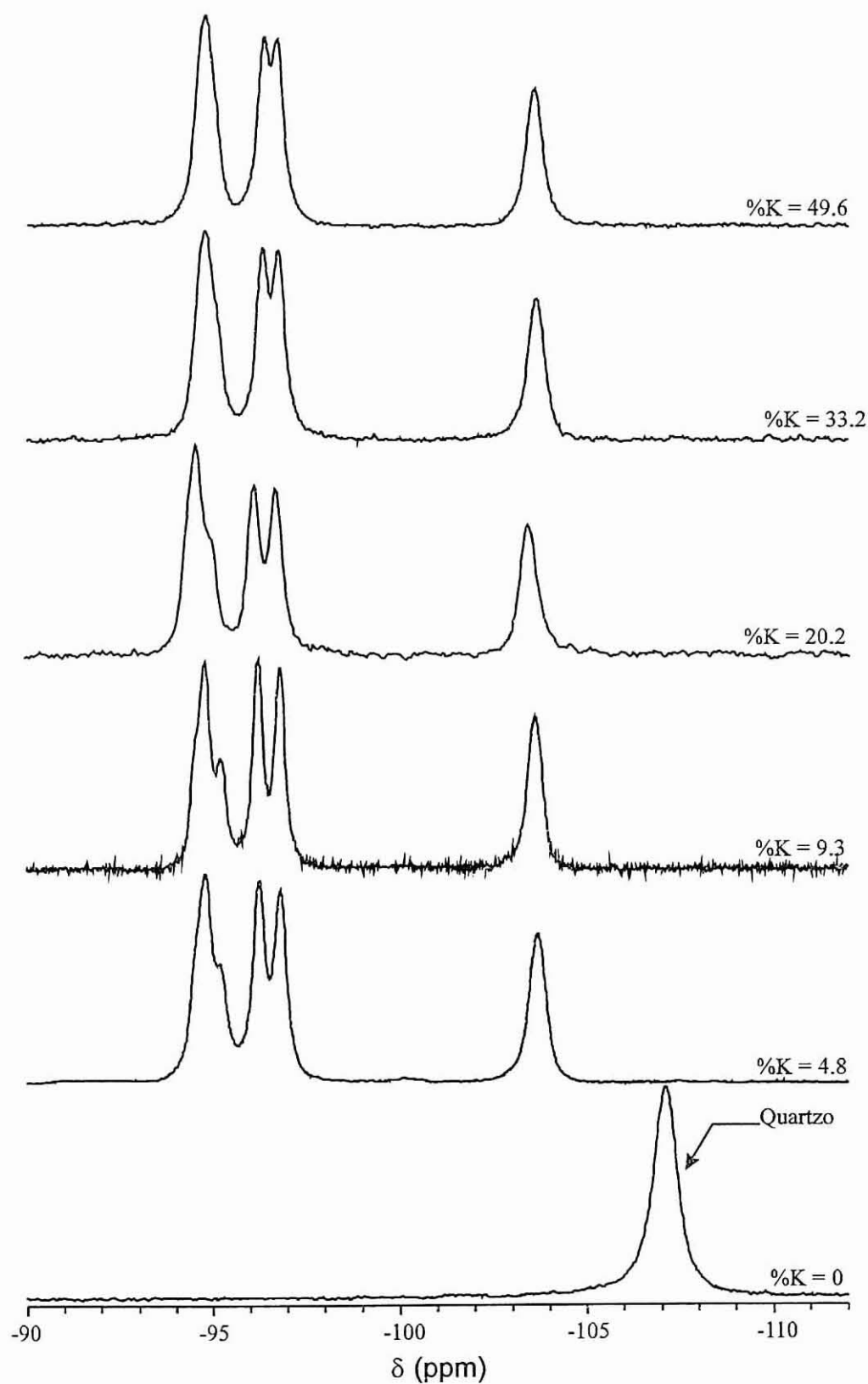


Figura III.29: Estudo da influência dos cationes. Espectros de RMN de ^{29}Si para as sínteses efectuadas a 230 °C durante 36 h e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

Comparando os resultados obtidos com cloreto de titânio (III) com os da anatase verifica-se que em ambos os casos a síntese é influenciada pela %K. Encontra-se uma zona ótima comum para a obtenção do ETS-10 situada em $\%K = 20 \pm 5$. Para valores de %K superiores a esta gama o tempo de síntese aumenta e para valores superiores a 60% começa a formar-se AM-2, sendo esta a fase predominante para valores superiores a 80%. Para zonas muito ricas em sódio ($\%K = 0 - 4$) os resultados obtidos dependem da fonte de titânio utilizada e embora se consiga obter ETS-10 nesta gama ele encontra-se geralmente contaminado com outras fases como o AM-1 e AM-3 (titanossilicatos de sódio).

Estes resultados demonstram de forma clara a importância da %K na síntese do ETS-10. A dependência do tipo de materiais que se formam em função dos cátions utilizados na síntese de peneiros moleculares é bem conhecida [14, 15] e já foi referida no Capítulo I (pág. 33). O aumento do tempo de síntese com o acréscimo da %K também é observado em algumas sínteses de zeólitos como, por exemplo, na do LSX [16].

Nos artigos em que se descreve a síntese do ETS-10 [1-8], embora em nenhum deles se apresente um estudo da influência da %K, verifica-se que, independentemente das fontes utilizadas, a %K utilizada situa-se entre 13 e 37%, e na maior parte dos casos dentro da zona ótima determinada neste estudo.

Para além dos cátions sódio e potássio diversos agentes estruturantes orgânicos já foram utilizados por outros grupos para sintetizar o ETS-10: o cloreto de TMA [4, 5], o cloreto de colina $[\text{OHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-]$ e o $\text{Br}^-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}^-$ [7]. A utilização destas bases orgânicas torna a síntese do ETS-10 muito mais onerosa, do ponto de vista económico e ambiental, em comparação com as sínteses descritas neste capítulo.

6. Influência da razão molar H_2O/Si

6.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Neste estudo variou-se a razão molar H_2O/Si entre 18 e 100. As sínteses foram efectuadas à temperatura de 230 °C durante dois dias e meio. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de 5.2 Na_2O : 1.3 K_2O : TiO_2 : 5.5 SiO_2 : 99-550 H_2O . O pH do gel foi de 10.6. Não foram adicionadas sementes ao gel.

Os resultados obtidos, como se pode verificar pelas análises de DRX, Figura III.30, e de espectroscopia de RMN de ^{29}Si , Figura III.31, mostram que é possível obter ETS-10 em toda esta gama. As outras fases (impurezas) que cocrystalizaram com o ETS-10, embora em pequena quantidade, foram o ETS-4 e o AM-3 (como se pode verificar tanto nos difractogramas de DRX como nos espectros de RMN de ^{29}Si). A sua presença é devida a não se terem utilizado sementes de ETS-10 durante a síntese. Pela análise dos difractogramas de DRX, verifica-se que a cristalinidade das amostras, para o mesmo tempo de síntese, diminui com o aumento da razão molar H_2O/Si , o que significa que o tempo de síntese aumenta. A quantidade de impurezas também aumenta com o incremento da razão H_2O/Si . A morfologia dos cristais de ETS-10 é alterada com a variação da razão molar H_2O/Si , como se pode verificar através de microscopia electrónica de varrimento (Figura III.32). Com estes resultados pode concluir-se que existe uma zona óptima da razão molar H_2O/Si para a síntese do ETS-10 situada em torno de $H_2O/Si=20$.

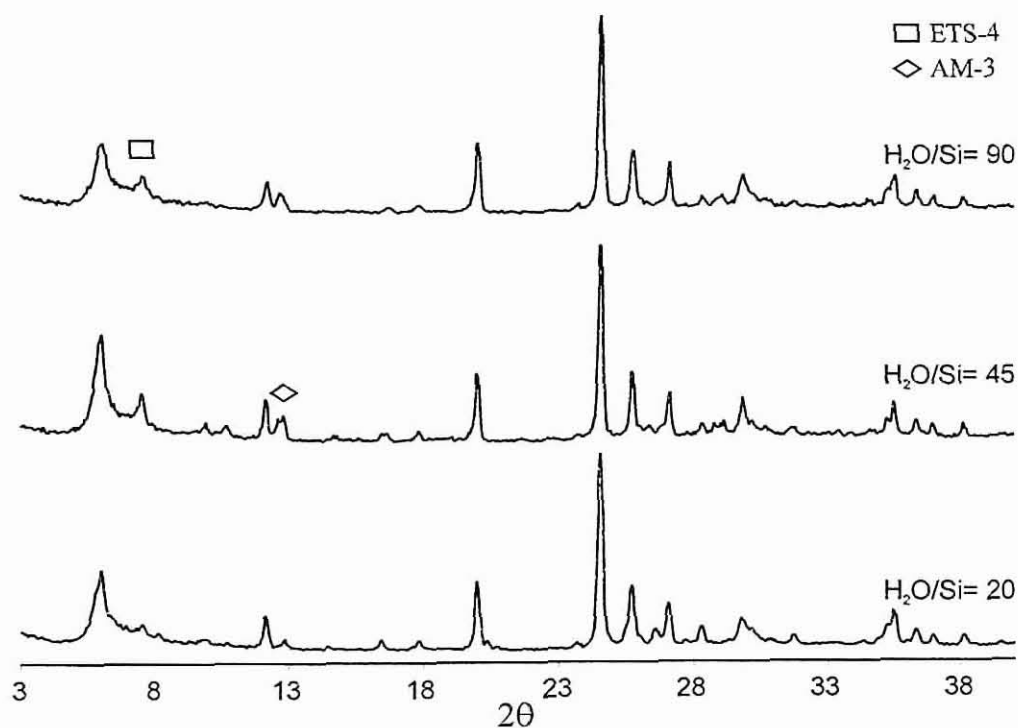


Figura III.30: Estudo da influência da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$. Difractogramas de DRX para as sínteses efectuadas a 230°C durante 2.5 dias e a pH de 10.6 (síntese com TiCl_3).

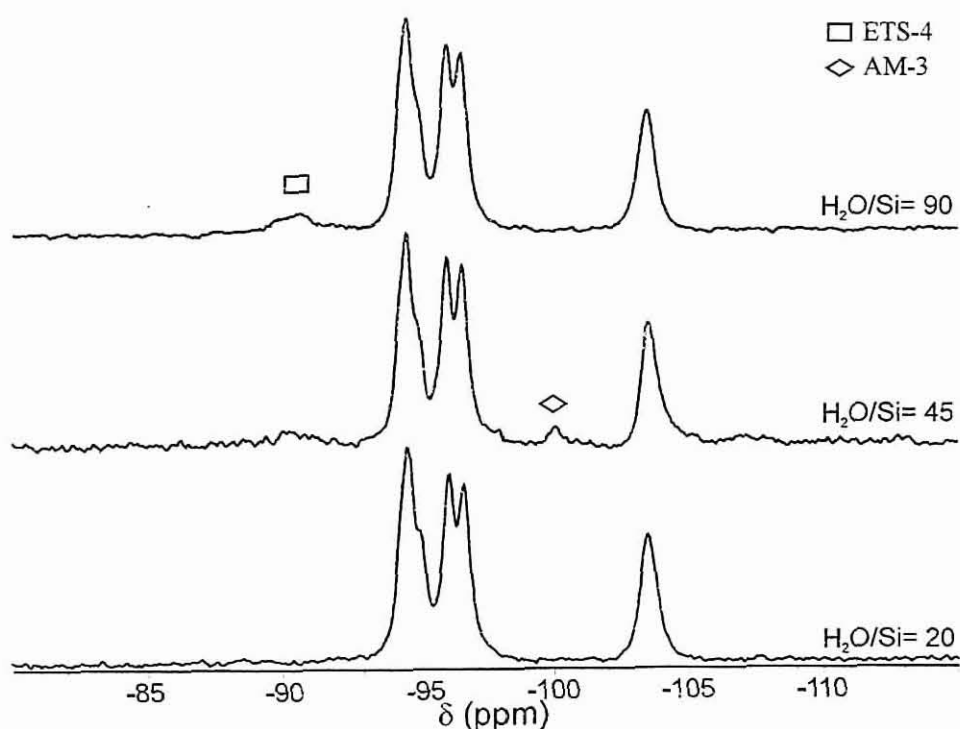


Figura III.31: Estudo da influência da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$. Espectros de RMN de ^{29}Si para as sínteses efectuadas a 230°C durante 2.5 dias e a pH de 10.6 (síntese com TiCl_3).

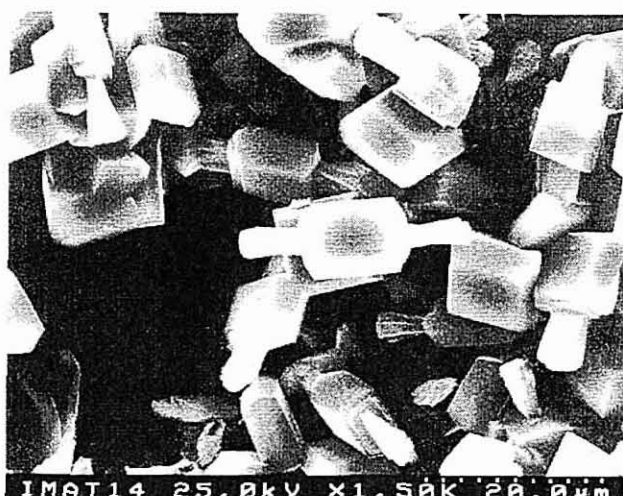


Figura III.32: Fotografia de SEM para a amostra de ETS-10 sintetizada com uma razão molar $H_2O/Si=90$

6.2 Síntese com anatase

Neste estudo variou-se a razão molar H_2O/Si entre 8 e 60. As sínteses foram efectuadas à temperatura de 230 °C durante dia e meio. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de 5.8 Na_2O : 0.6 K_2O : TiO_2 : 5.6 SiO_2 : 45-336 H_2O . O pH do gel foi de 10.4. Não foram adicionadas sementes ao gel.

Pela análise dos difractogramas de DRX, Figura III.33, pode-se observar que para a razão molar $H_2O/Si=8$, correspondente a uma massa muito viscosa, praticamente não se obtém ETS-10, mas sim quartzo e a própria anatase. Para valores ligeiramente mais elevados, $H_2O/Si=13$, já não se obtém quartzo mas sim ETS-10, mas ainda subsiste uma quantidade razoável de anatase. Para $H_2O/Si=22$ obtêm-se os melhores resultados, sendo a quantidade de anatase muito inferior. A cristalinidade do ETS-10 é superior à obtida para valores inferiores. Para valores muito elevados, $H_2O/Si=60$, embora se obtenha ETS-10 também se obtém quartzo e a quantidade de anatase volta a aumentar. Além disso a cristalinidade da amostra é inferior à anterior. Contrariamente ao que acontece com a síntese com $TiCl_3$ não se verificam alterações na morfologia dos cristais. Com estes resultados pode-se concluir que existe uma zona óptima da razão

molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ para a síntese do ETS-10 situada em torno de $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=22$. Este resultado é idêntico ao obtido no caso de se utilizar como fonte de titânio o TiCl_3 .

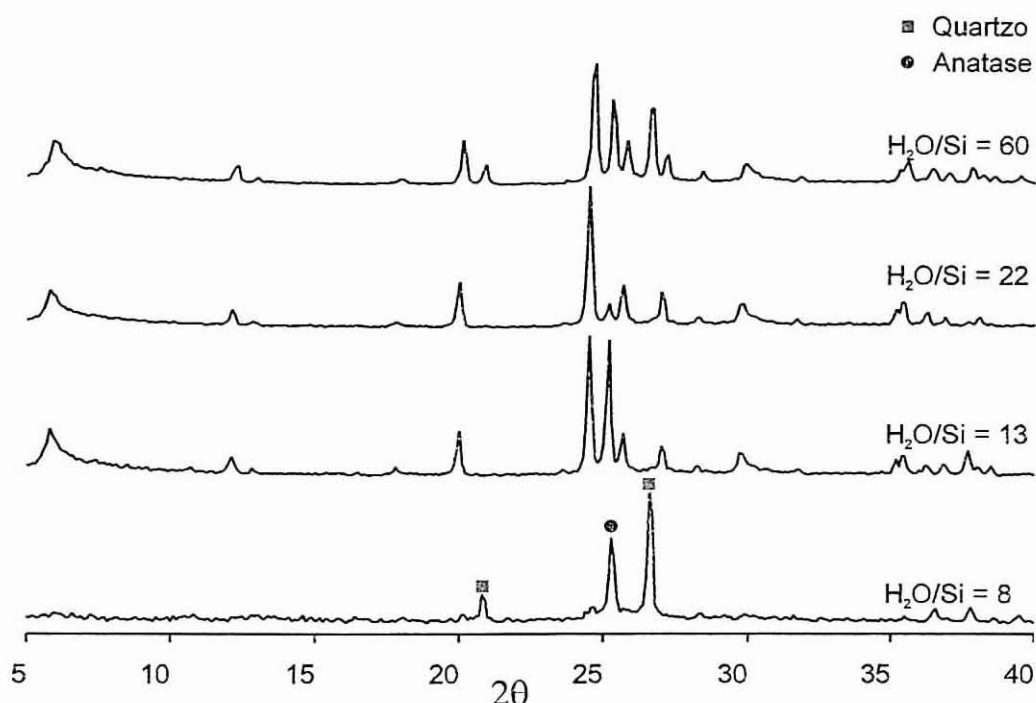


Figura III.33: Estudo da influência da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$. Difractogramas de DRX para as sínteses efectuadas a 230 °C durante 1.5 dias e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

Nos diversos artigos publicados sobre o ETS-10 a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ utilizada variou entre os 13 [1] e os 70 [4,5]. No artigo de T. K. Das et al. [6] em que este parâmetro também foi estudado as conclusões aí descritas, embora as sínteses tenham sido efectuadas entre 150 e 170 °C, são de uma forma geral concordantes com as por nós obtidas.

Na maior parte das sínteses efectuadas durante este trabalho utilizou-se uma razão molar entre a água e o silício de 22 ± 3 , independentemente da fonte de titânio utilizada.

7. Influência da razão molar Si/Ti

Como a razão molar entre o silício e o titânio no ETS-10 é de cinco, as sínteses foram efectuadas normalmente com uma razão molar de Si/Ti entre cinco e seis. Para estudar o que acontece para gamas inferiores e superiores a estas efectuaram-se alguns ensaios com outras razões silício/titânio.

7.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Neste estudo efectuaram-se ensaios em que se variou a razão molar entre o silício e o titânio de 4.5 a 7. As sínteses foram efectuadas à temperatura de 230 °C durante dois dias. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de 4.3 Na₂O: 0.8 K₂O: TiO₂: 4.5-7.0 SiO₂: 120 H₂O. O pH do gel foi de 10.4.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.2. As percentagens de cada produto foram determinadas pela razão entre as áreas dos picos correspondentes nos espectros de RMN de ²⁹Si. A detecção do quartzo foi efectuada por análise de DRX. A sua quantificação não foi efectuada porque a intensidade dos picos no difractograma não depende só da quantidade da amostra mas também da sua cristalinidade.

Tabela III.2: Influência da razão molar Si/Ti na obtenção de ETS-10

Razão molar Si/Ti	Produtos Obtidos (% em Si)			
	ETS-10	ETS-4	AM-1	Quartzo
4.5	75	15	10	-
5.1	100	-	-	-
5.5	100	-	-	-
6	100-x			x
7	100-y			y (>x)

Os resultados obtidos, como se pode verificar pela Tabela III.2 mostram que para valores de Si/Ti inferiores a cinco é favorecida a formação de fases mais ricas em titânio como o AM-1 e o ETS-4; e para valores superiores a seis é favorecido a formação de quartzo devido ao excesso de silício no gel em relação ao valor estequiométrico de 5 (correspondente à razão Si/Ti no ETS-10).

7.2 Síntese com anatase

Neste estudo efectuaram-se ensaios em que se variou a razão molar entre o silício e o titânio de 3 a 20. As sínteses foram efectuadas à temperatura de 230 °C durante 42 horas. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de 4.5 Na₂O: 1.0 K₂O: TiO₂: 3-20 SiO₂: 120 H₂O. O pH do gel foi de 10.4.

Os resultados obtidos, como se pode verificar através dos difractogramas de DRX, Figura III.34, mostram que, embora se consiga obter ETS-10 em toda esta gama de valores, para valores da razão molar Si/Ti inferiores a cinco é favorecida a formação de fases mais ricas em titânio como o AM-3 e o ETS-4; e para valores superiores a seis é favorecido a formação de quartzo devido ao excesso de silício. Outra conclusão desta análise é a de que a cristalinidade do ETS-10, para um mesmo tempo de síntese, diminui para valores de Si/Ti inferiores e superiores a 5.6 ± 0.4 .

Com estes resultados pode-se concluir que a zona óptima da razão molar Si/Ti no gel para a obtenção do ETS-10 é de 5.6 ± 0.4 , independentemente da fonte de titânio utilizada. Para valores inferiores a 5 é favorecida a formação de fases mais ricas em titânio como o ETS-4, para valores superiores a 6 é favorecida a formação de quartzo e em ambos os casos há uma diminuição da cristalinidade das amostras.

Nos diversos artigos publicados sobre o ETS-10 a razão molar Si/Ti utilizada para a sua síntese variou entre os 5 [4,9] e os 5.7 [1,6]. T. K. Das et al. [6] refere que na síntese com TiCl₃ e para valores de Si/Ti=3 e 4 (sínteses efectuadas a 170 °C) há formação de mais que uma fase (ETS-4 e ETS-10) e menor cristalinidade do ETS-10, e que para valores de Si/Ti=7.5 forma-se ETS-10 mas

menos cristalino. Estes resultados são concordantes com os nossos embora não exista referência à formação de quartzo para razões superiores a 6 nem a formação de outras fases como o AM-1 e o AM-3 para razões inferiores a 5.

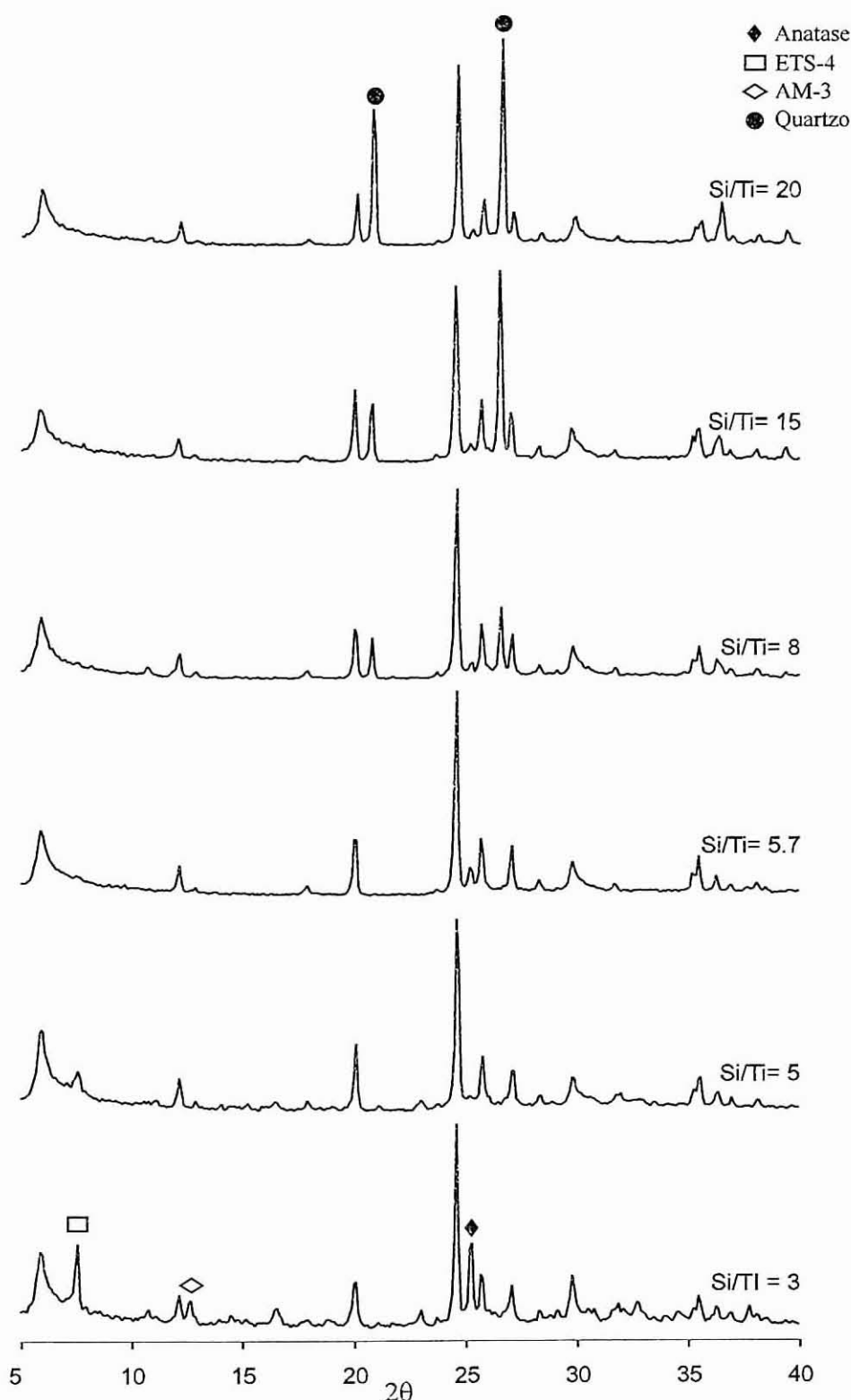


Figura III.34: Estudo da influência da razão molar Si/Ti. Difractogramas de DRX para as sínteses efectuadas a 230 °C durante 42 horas e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

8. Influência da utilização de sementes

8.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Neste estudo mostra-se a influência do tipo de sementes utilizadas na síntese hidrotérmica de ETS-10 a partir do TiCl_3 , tendo-se realizado quatro tipos de sínteses:

- Síntese sem utilização de sementes.
- Síntese com sementes de ETS-10.
- Sínteses com sementes de ETS-4.
- Síntese com sementes de AM-1.

As sínteses foram efectuadas com a mesma composição do gel, tendo-se variado só o tipo de sementes utilizadas. A composição molar do gel em termos de óxidos foi de $5.0 \text{ Na}_2\text{O} : 1.0 \text{ K}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : 5.5 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$. O pH do gel foi de 10.5, e as sínteses foram efectuadas à temperatura de 230°C durante dois dias. A quantidade de sementes adicionadas foi de $2 \pm 1\%$ do peso do SiO_2 no gel.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.3. As percentagens de cada produto foram determinadas pela razão entre as áreas dos picos correspondentes nos espectros de RMN de ^{29}Si .

Tabela III.3: Influência das sementes na obtenção de ETS-10

Sínteses	Produtos Obtidos (% em Si)		
	ETS-10	ETS-4	AM-1
Sem sementes	97	1	2
Sementes de ETS-10	100		
Sementes de ETS-4	97	3	
Sementes de AM-1			100

Estes resultados mostram que embora se consiga obter ETS-10 não utilizando sementes ou usando sementes de ETS-4 os melhores resultados são obtidos com sementes de ETS-10 o que contraria os resultados publicados por Tapan Kr. Das et al. [6] que afirmam que não se nota diferença entre a utilização de sementes de ETS-4 ou de ETS-10. Também mostram que um gel, que sem sementes daria origem a ETS-10, com sementes de AM-1 dá o próprio AM-1. Assim, a síntese é muito sensível à utilização de sementes contaminadas com a fase AM-1, como se verificou com a realização de sínteses em que se utilizaram sementes de ETS-10 com pequenas contaminações de AM-1 e em que a percentagem final de AM-1 obtida foi muito superior à das sementes originais. Esta influência das sementes também é observada em algumas sínteses de zeólitos [17].

8.2 Síntese com anatase

Na síntese do ETS-10 a partir da anatase verificou-se que não era necessária a utilização de sementes.

9. Influência do tempo de síntese

O tempo é um dos parâmetros fundamentais na síntese de peneiros moleculares, influenciando a cristalinidade dos materiais obtidos e o tipo de materiais que se formam. Para além disso, é de uma grande importância tecnológica, quer em termos de custos, quer em termos do projecto de uma instalação e do planeamento da sua produção.

Como já foi demonstrado ao longo deste capítulo, o tempo de síntese depende de diversas variáveis. Assim, as condições de síntese para efectuar este estudo foram escolhidas de forma a que cada variável se situasse dentro da sua zona óptima.

O procedimento seguido foi o de preparar um só gel e dividi-lo por diversos autoclaves que se foram retirando da estufa a 230 °C e colocando em gelo de forma a interromper a reacção ao fim de um tempo pretendido. Os produtos obtidos foram filtrados e secos a 40 °C durante pelo menos uma noite.

O grau de cristalinidade das amostras foi determinado pela razão entre a soma das áreas de quatro picos dos difractogramas a 20.05°, 24.60°, 25.75° e 27.10° 2θ e a correspondente soma para a amostra mais cristalina em cada estudo.

9.1 Síntese com cloreto de titânio (III)

Os estudos foram efectuados a 230 °C. Em termos de óxidos a composição molar do gel na síntese efectuada foi de 4.9 Na₂O:1.1 K₂O:TiO₂:5.4 SiO₂:120 H₂O. O pH do gel foi de 10.5. A quantidade de sementes adicionadas foi de 2% do peso do SiO₂ no gel.

Observando o gráfico da cristalinidade do ETS-10 em função do tempo, Figura III.35, verifica-se que o tempo de síntese mínimo para a obtenção do máximo de

cristalinidade é de cerca de 15 horas. Entre as 15 e as 24 h praticamente não há alterações. Para tempos superiores a 24 h acontece uma perda de cristalinidade (cerca de 10%) devido, provavelmente, a uma dissolução parcial do ETS-10 e subsequente formação de uma pequena quantidade de AM-3.

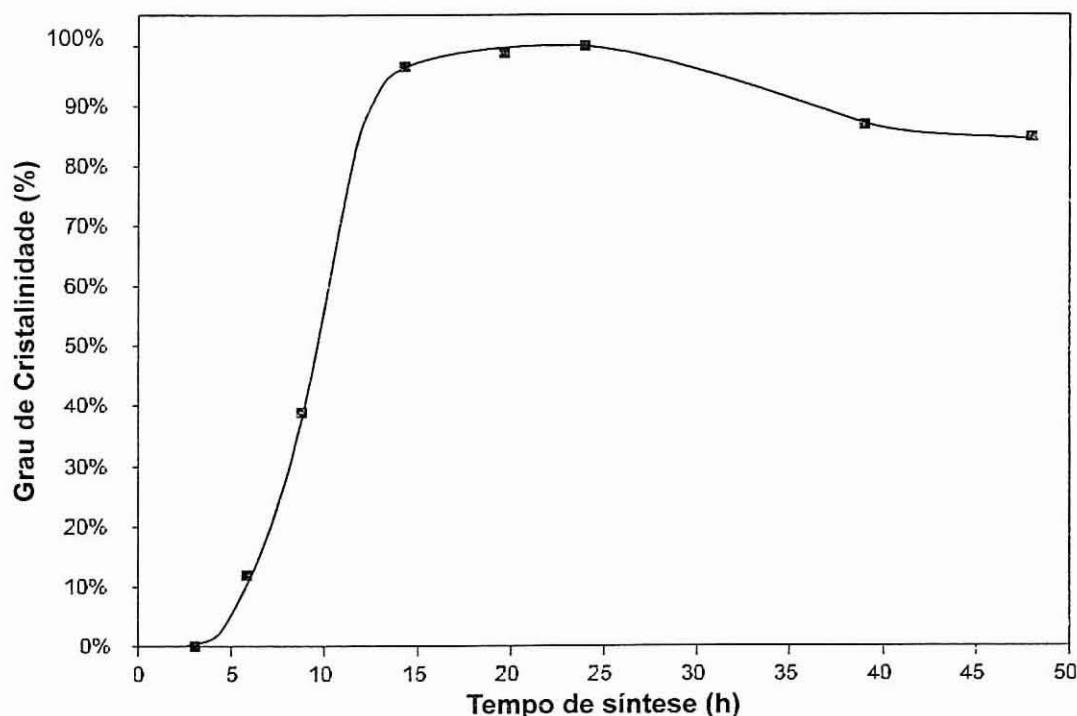


Figura III.35: Evolução da cristalinidade do ETS-10 em função do tempo. Sínteses efectuadas a 230 °C e a pH de 10.5 (síntese com TiCl_3).

Pela análise dos difractogramas de DRX, Figura III.36, e dos espectros de RMN de ^{29}Si , Figura III.37, verifica-se que inicialmente há a formação de uma fase amorfa constituída por silício e titânio (situação observada nas 3h). Às 6 h observa-se já a transformação desta fase amorfa em ETS-10 e subsequente crescimento dos cristais ($\approx 2.3 \mu\text{m}$ às 6h, $\approx 4.5 \mu\text{m}$ às 9h e $\approx 5.5 \mu\text{m}$ às 14.5h, depois praticamente não há alterações), como se pode verificar pelas fotografias de microscopia electrónica de varrimento (Figura III.39). Entre as 14.5 e as 24h, intervalo de tempo em que é máxima a cristalinidade, não se observa, praticamente, nenhuma alteração. Às 72h observa-se a presença de uma pequena quantidade de AM-3 entretanto formada.

Com estas observações pode-se concluir que a síntese do ETS-10, nestas condições, deve ser dada como terminada entre as 14.5 e as 24h.

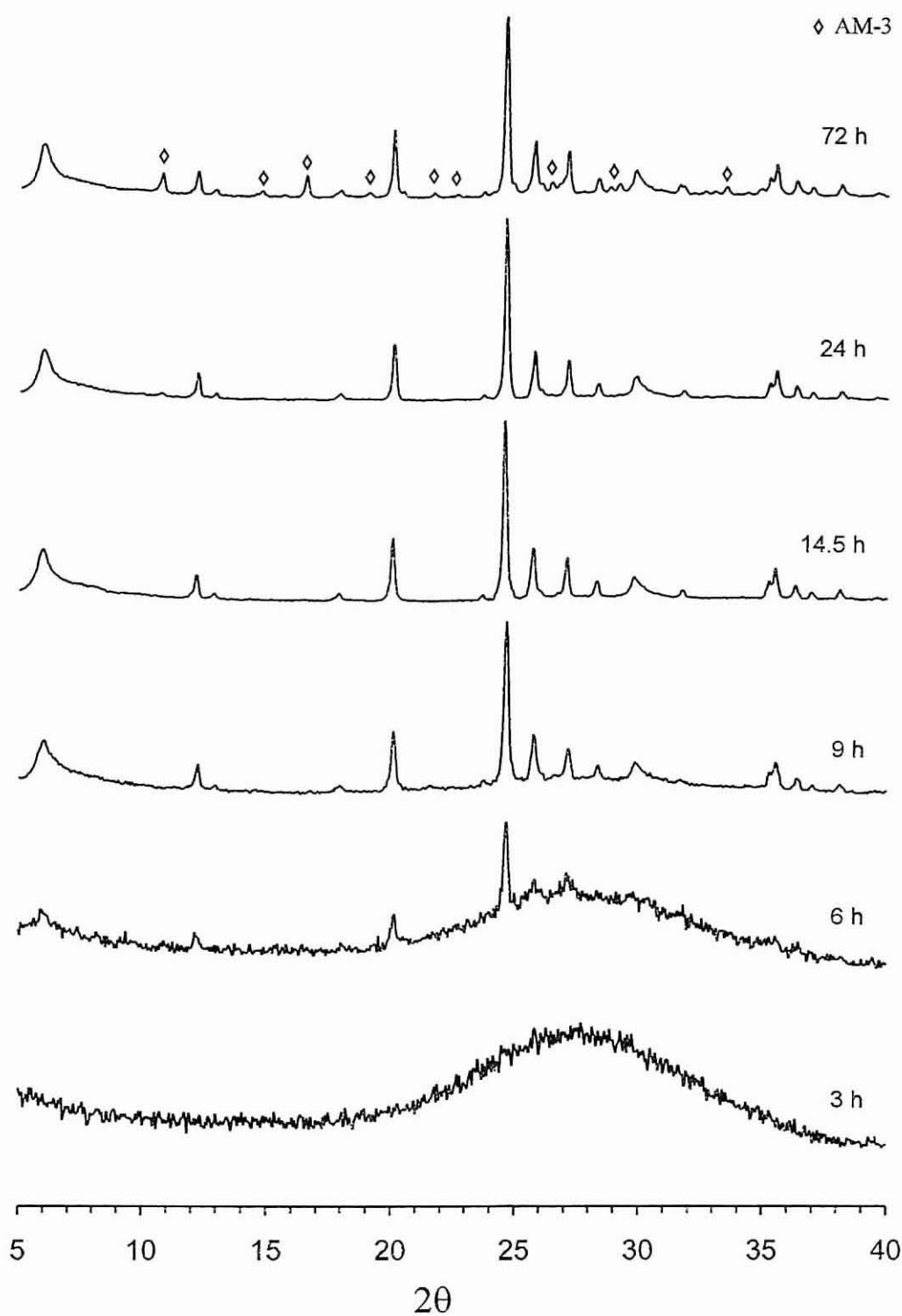


Figura III.36: Estudo da influência do tempo de síntese. Difractogramas de DRX para a síntese efectuada a 230 °C e a pH de 10.5 (síntese com TiCl_3).

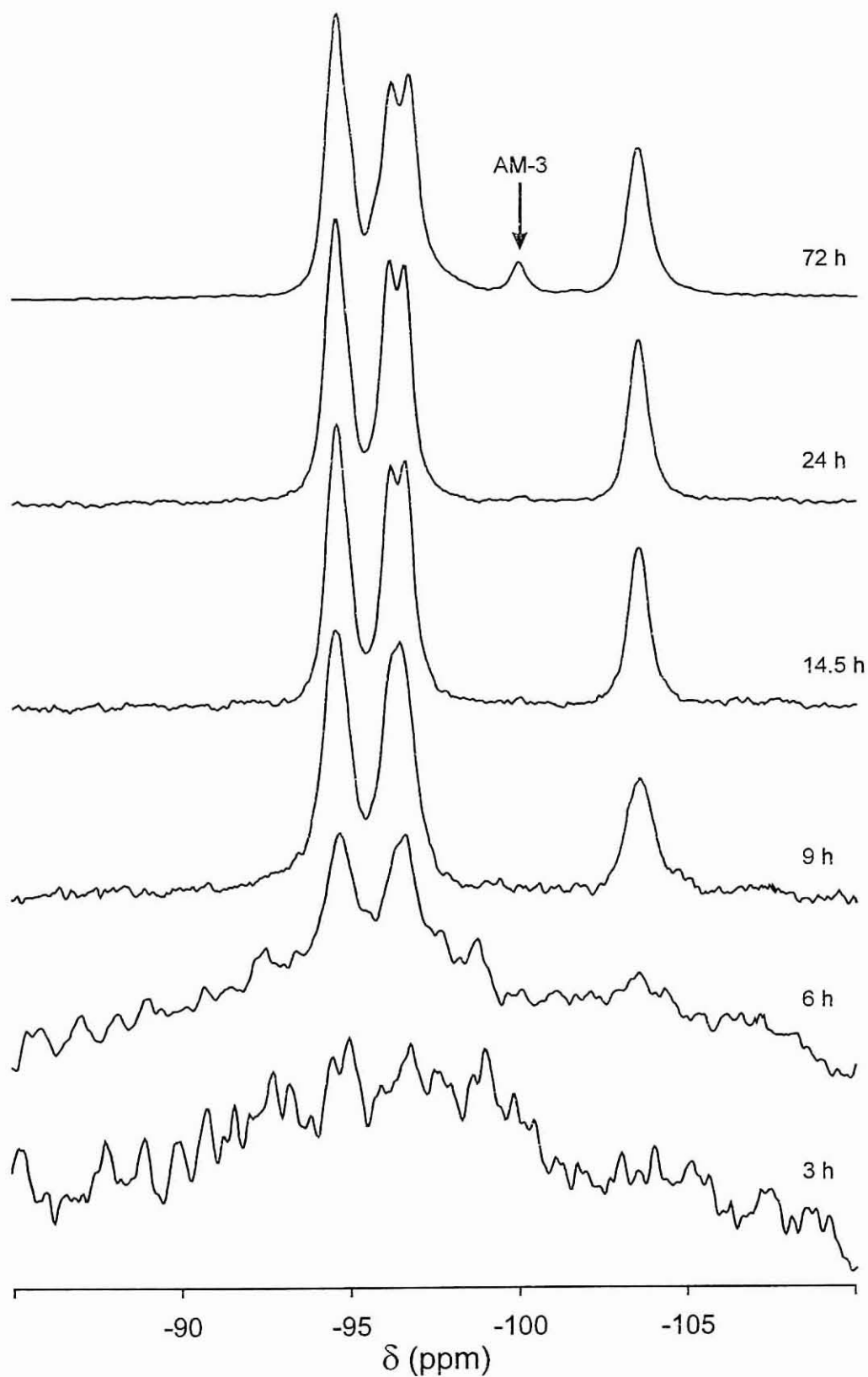
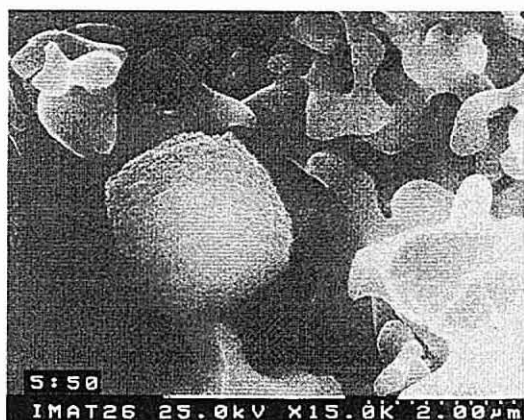


Figura III.37: Estudo da influência do tempo de síntese. Espectros de RMN de ^{29}Si para a síntese efectuada a 230 °C e a pH de 10.5 (síntese com TiCl_3).

(a)



(b)



(c)



(d)



Figura III.38: Estudo da influência do tempo de síntese. Fotografias de SEM para a síntese efectuada a 230 °C e a pH de 10.5 (síntese com TiCl_3). (a) 6 h de síntese; (b) 9 h; (c) expansão de (b); (d) 14.5h.

9.2 Síntese com anatase

Os estudos foram efectuados a 230 °C. Em termos de óxidos a composição molar do gel na síntese efectuada foi de $5.2 \text{ Na}_2\text{O}:0.8 \text{ K}_2\text{O}:\text{TiO}_2:5.5 \text{ SiO}_2:122 \text{ H}_2\text{O}$. O pH do gel foi de 10.4.

Observando o gráfico da cristalinidade do ETS-10 em função do tempo, Figura III.39, verifica-se que o tempo de síntese mínimo para a obtenção do máximo de cristalinidade é de cerca de 24 horas. Para tempos superiores a 24 h acontece uma perda ligeira de cristalinidade (cerca de 7%) devido, provavelmente, a uma dissolução parcial do ETS-10 e subsequente formação de uma pequena quantidade de AM-3, tal como no caso da síntese com TiCl_3 .

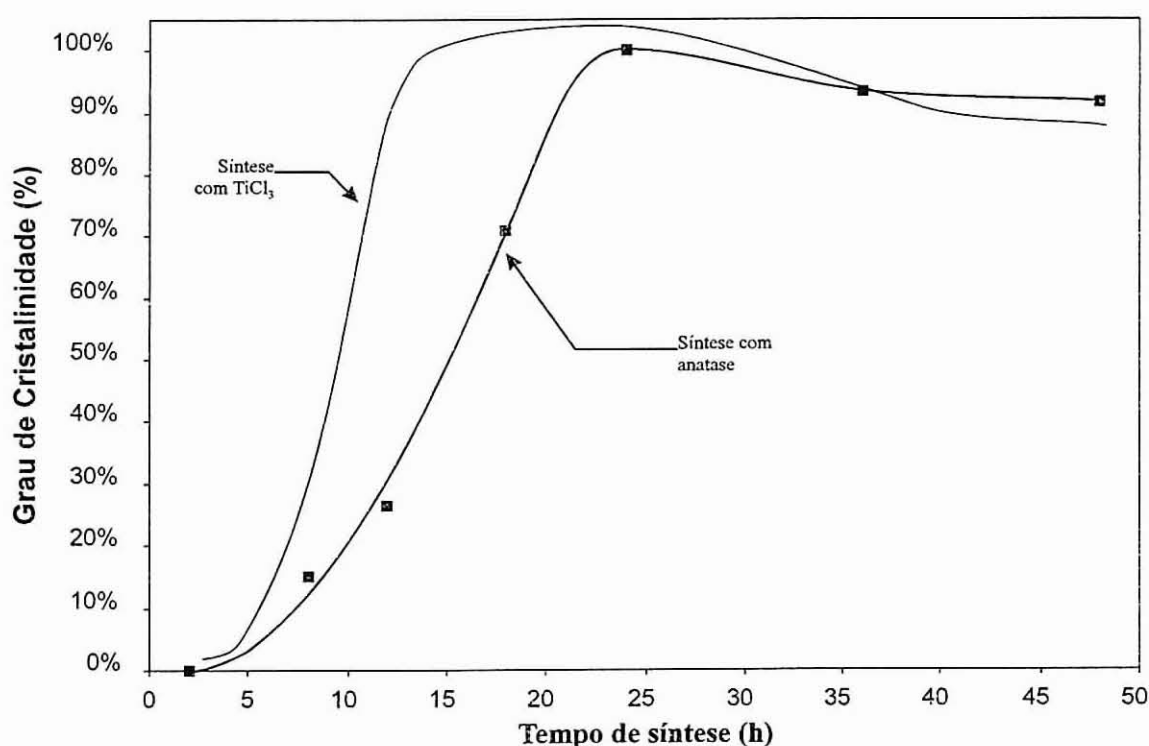


Figura III.39: Evolução da cristalinidade do ETS-10 em função do tempo. Sínteses efectuadas a 230 °C e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

Pela análise dos difractogramas de DRX, Figura III.40, verifica-se que ao fim de 2 h de síntese existe uma fase amorfa e anatase que ainda não se dissolveu. Os espectros de RMN de ^{29}Si , Figura III.41, mostram que nessa fase amorfa

encontram-se presentes ambientes Q^1 [Si(1Si)], Q^2 [Si(2Si)], Q^3 [Si(3Si)] e Q^4 [Si(4Si)], sendo Q^3 predominante. Não foi encontrada nenhuma evidência clara para a formação de ligações Si-O-Ti. Às 5 h observa-se já a presença, com pouca cristalinidade, de uma pequena quantidade de ETS-10. O produto resultante continua a ter uma quantidade muito grande de anatase e continua-se a observar os ambientes Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 . Entre as 5 e as 24h a anatase dissolve-se lentamente e obtém-se ETS-10 com o máximo do grau de cristalinidade. De notar ainda a presença de uma pequena quantidade de anatase ao fim de 24h. Ao fim de 36h começa a formar-se uma pequena quantidade de AM-3 (não apresentado) que cresce até cerca de 7 dias. Depois de 7 dias não acontecem mais alterações (pelo menos até 15 dias, não apresentado). Este estudo sugere que o passo limitante nesta síntese é a lenta dissolução da anatase que se deposita no fundo do autoclave. Uma forma de acelerar a sua dissolução seria a utilização de autoclaves com agitação.

A presença dos ambientes Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 não foi detectada no caso da síntese com $TiCl_3$ o que sugere que o mecanismo de formação do ETS-10 é diferente nestes dois tipos de síntese. Se se compararem as duas curvas de cristalização (Figura III.39) observa-se que a fase de crescimento dos cristais de ETS-10 é mais lenta no caso da síntese com anatase o que não seria de esperar, já que as dimensões dos cristais obtidos neste caso são menores que $1\ \mu m$ e no caso da síntese com $TiCl_3$ são superiores a $5\ \mu m$. Este facto implica que o número de núcleos que se forma na etapa de nucleação é muito maior no caso da síntese com a anatase. Desta forma, a área disponível para o crescimento de cristais é muito superior e, por isso, a etapa de crescimento deveria ser mais rápida. Como tal não acontece, isto só pode ser explicado pela lenta dissolução da anatase.

Com estas observações pode-se concluir que a síntese do ETS-10, nestas condições, é limitada pela dissolução lenta da anatase, ficando concluída ao fim de 24 h.

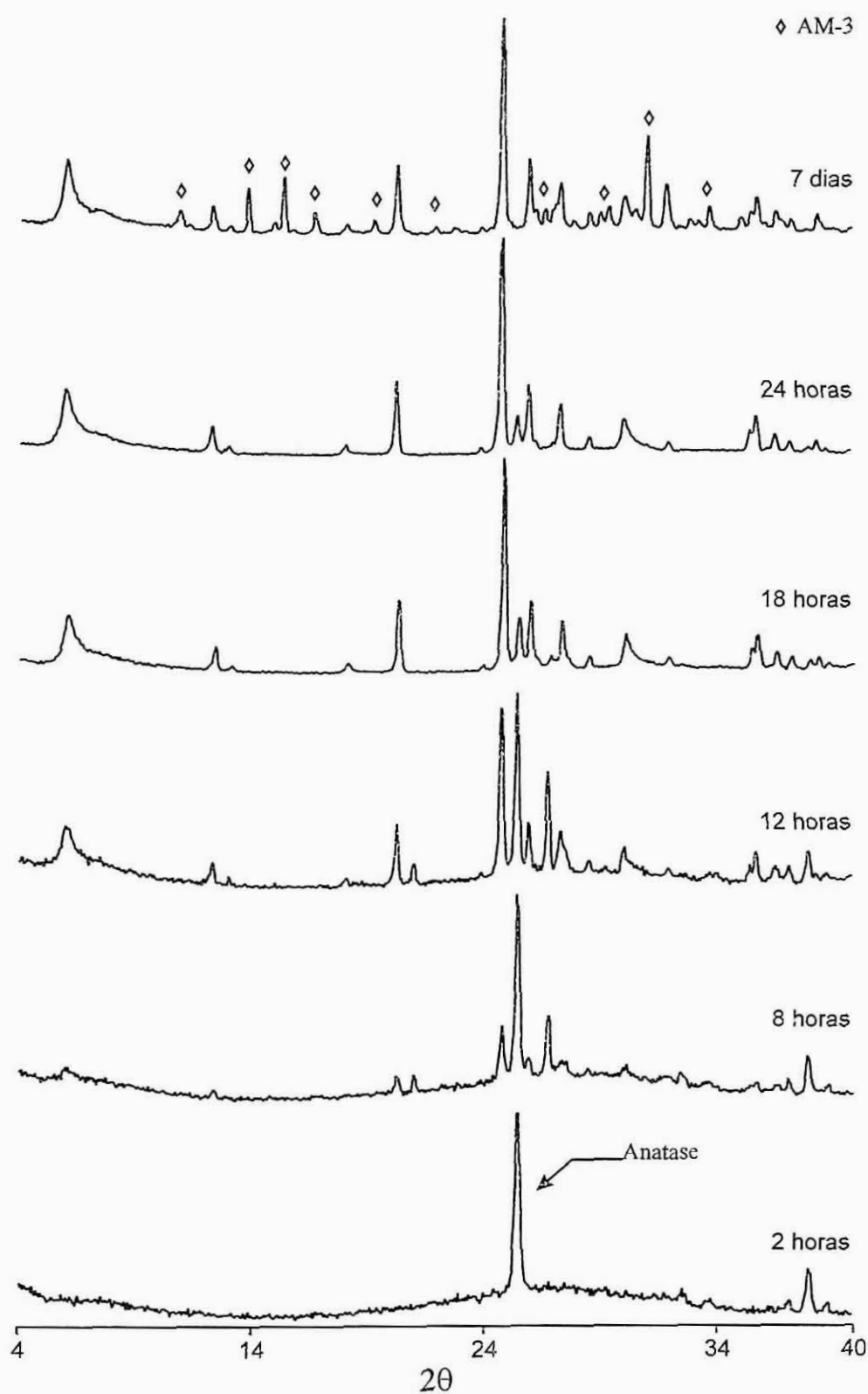


Figura III.40: Estudo da influência do tempo de síntese. Difractogramas de DRX para a síntese efectuada a 230°C e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

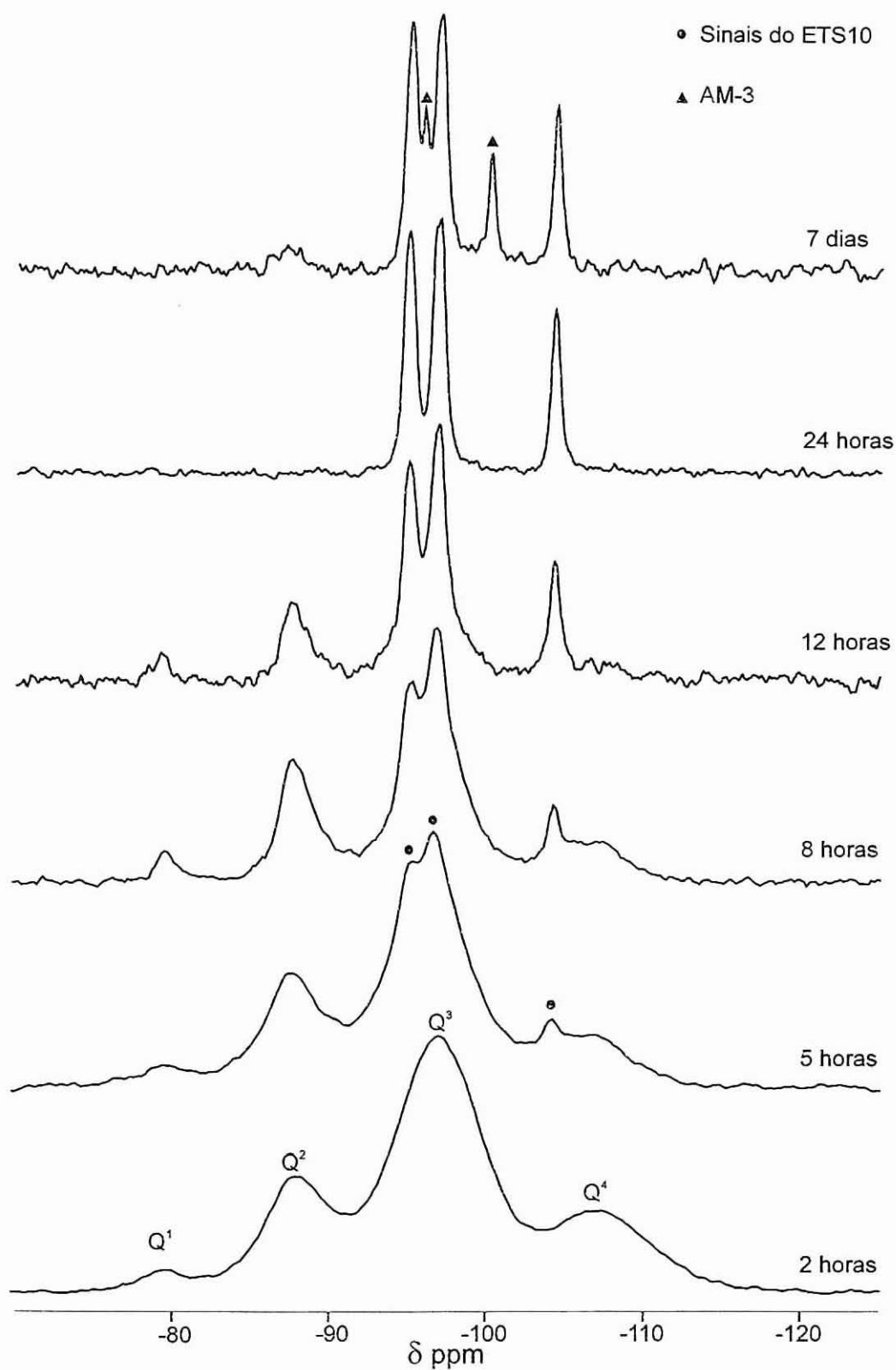


Figura III.41: Estudo da influência do tempo de síntese. Espectros de RMN de ^{29}Si para a síntese efectuada a 230 °C e a pH de 10.4 (síntese com anatase).

Nos artigos em que se descreve a síntese do ETS-10 com TiCl_3 [1, 6 e 7] as temperaturas estudadas variam entre 150 e 200 °C, com tempos de síntese de 3 a 15 dias. No caso da anatase, no único artigo em que se utiliza esta fonte de titânio [9], a síntese foi realizada a 200 °C, em dois dias. Neste estudo conseguiu-se obter ETS-10 em 24 horas a 230 °C para os dois tipos de fontes de titânio utilizadas. Como a temperatura não é o único factor que influencia o tempo de síntese, é difícil comparar os resultados mas pode-se afirmar que quando se utiliza temperaturas mais elevadas o tempo de síntese diminui. Estes resultados estão de acordo com a influência da temperatura na síntese de zeólitos [13].

10. Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que se consegue obter ETS-10 puro quer se utilize como fonte de titânio o tricloreto de titânio (III), ou a anatase (TiO_2). A fonte de silício utilizada em ambos os casos foi uma solução aquosa de silicato de sódio. A seguir são apresentadas, em resumo, as influências de diversos parâmetros na síntese do ETS-10:

- Demonstrou-se que não era necessária a utilização de fluoretos para a síntese do ETS-10, sendo mesmo contraproducente, quando não se utilizam sementes, o seu uso no caso de se usar como fonte de titânio o cloreto de titânio (III).
- No caso do cloreto de titânio (III), os resultados obtidos aconselham o uso de sementes de ETS-10 de forma a impedir a coprecipitação de outras fases como o ETS-4 e o AM-1. Para a síntese com anatase não é necessária a utilização de sementes.
- O ETS-10 pode ser sintetizado entre 175 e 230 °C obtendo-se uma diminuição do tempo de síntese com o aumento de temperatura, sendo este, para o caso de 230 °C, de 14.5 h no caso em que se utiliza como fonte de titânio o cloreto de titânio (III), e de 24 h no caso da anatase. O aumento do tempo de síntese para a anatase é explicado pela sua dissolução lenta.
- A zona óptima de pH para a síntese do ETS-10 com cloreto de titânio (III) é de 10.5 ± 0.2 (230 °C), e de 10.4 ± 0.2 (230 °C) para a síntese com anatase. Para valores fora destas gamas começam a formar-se outras fases como o AM-1 e o quartzo na gama inferior, e o AM-3 e o ETS-4 na gama superior.
- A %K [$100 \times K/(K+Na)$] óptima é de cerca de 20 ± 5 , comum à anatase e ao cloreto de titânio (III). Para valores inferiores a esta gama a síntese torna-

se sensível à coprecipitação de AM-1. Para valores superiores começa a ser importante o aumento do tempo de síntese, começando a coprecipitação do AM-2 a %K > 60.

- A razão molar H_2O/Si ótima é de cerca de 20, independente da fonte de titânio utilizada. Para valores muito inferiores a este, por exemplo 8, o gel inicial fica muito viscoso e praticamente não se obtém ETS-10, devido, provavelmente, a dificuldades de difusão dos reagentes. Para valores muito superiores, por exemplo 60, o tempo de síntese torna-se maior, e esta fica mais sensível à coprecipitação de outras fases.
- A razão molar Si/Ti ótima, independente da fonte de titânio utilizada, é cerca de 5.6 ± 0.4 . Para valores inferiores a 5 é favorecida a formação de fases mais ricas em titânio como o ETS-4, para valores superiores a 6 é favorecida a formação de quartzo, e, em ambos os casos, há uma diminuição da cristalinidade das amostras.
- Do estudo da influência do tempo de síntese (230 °C) verificou-se que, para o caso da síntese com cloreto de titânio (III), esta deve ser dada como terminada entre as 14.5 e as 24h (intervalo de tempo em que se observa o máximo de cristalinidade e em que não ocorre, praticamente, nenhuma alteração). No caso da síntese com anatase, esta deve ser dada como terminada às 24h. Em ambos os casos, verifica-se uma perda de cristalinidade após as 24h de tempo de síntese. Outra conclusão que se retirou deste estudo (a partir da análise dos espectros de RMN de ^{29}Si) é a de que os mecanismos de formação do ETS-10 a partir do cloreto de titânio (III) e da anatase são diferentes: no caso do cloreto de titânio (III), o ETS-10 forma-se a partir de uma fase amorfa (constituída por silício e titânio); no caso da anatase, devido à lenta dissolução desta, essa fase amorfa não se forma e o ETS-10 cristaliza a partir das espécies de silicatos em solução que reagem com as espécies de titânio que entretanto se dissolveram. Assim, o passo limitante para a síntese com anatase é a lenta dissolução desta.

Na Tabela III.4 são apresentadas as condições ótimas para a síntese do ETS-10.

Tabela III.4: Condições ótimas para a síntese do ETS-10.

Parâmetros de síntese	Síntese com TiCl_3	Síntese com Anatase
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	230	230
Fluoretos	não	não
Sementes	sim	não
pH	10.5 ± 0.2	10.4 ± 0.2
Razão molar $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ (%)	20 ± 5	20 ± 5
Razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$	≈ 20	≈ 20
Razão molar Si/Ti	5.6 ± 0.4	5.6 ± 0.4
Tempo de síntese (h)	14.5 - 24	24

Para concluir, é de referir que enquanto que para a síntese do ETS-10 a partir da anatase as dimensões dos cristais obtidos são de $\approx 0.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$, para a síntese a partir de cloreto de titânio (III) as dimensões variam entre 3 e $25 \mu\text{m}$ em função das condições da síntese. Desta forma, consegue-se obter ETS-10 com uma gama alargada de dimensões dos seus cristais.

11. Bibliografia

- [1] S. M. Kuznicki, *US Patent* 4 853 202 (1989).
- [2] S. M. Kuznicki, *US Patent* 5 011 591 (1991).
- [3] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst & M. Mansour, in "Synthesis of Microporous Material, Vol. I - Molecular Sieves", eds. Mario. L. Occelli & Harry Robson, Van Nostrand Reinhold, p 426 (1992).
- [4] V. P. Valtchev, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 261 (1994).
- [5] V. P. Valtchev & S. Mintova, *Zeolites*, **14**, 697 (1994).
- [6] T. Kr. Das, A. J. Chandwadkar, A. P. Budhkar, A. A. Belhekar, S. Sivasanker, *Microporous Materials*, **4**, 195 (1995).
- [7] T. Kr. Das, A. J. Chandwadkar, A. P. Budhkar, S. Sivasanker, *Microporous Materials*, **5**, 401 (1996).
- [8] T. Kr. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Chem. Commun.*, 1105 (1996).
- [9] X. Liu & J. K. Thomas, *Chem. Commun.*, 1435 (1996).
- [10] A. Ferreira, J. Rocha, A. Esculcas, M. W. Anderson, 2^a Conferência de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química (1995).
- [11] P. W. Blosser, S. M. Kuznicki, *US Patent* 5 453 263 (1995).
- [12] Engelhardt, G, Michel, D., "High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites", John Wiley & Sons (1987).
- [13] Barrer, R. M., "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press Inc., London (1982).
- [14] D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1984).
- [15] Feijen, E. J. P., Martens, J. A., Jacobs, P. A., "Zeolites and their mechanism of synthesis" in "Zeolites and Related Microporous Materials: State Of The Art 1994", J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich editors, vol. A, Elsevier Science B. V. (1994).
- [16] E. I. Basaldella & J. C. Tara, *Zeolites*, **15**, 243 (1995).
- [17] Gonthier, S., Thompson, R. W., "Effects of seeding on zeolite crystallisation, and the growth of seeds", in "Advanced Zeolite Science and Applications", J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge and J. Weitkamp editors, Elsevier Science B. V. (1994).

Capítulo IV

Caracterização Estrutural do ETS-10

Índice do Capítulo IV

1. INTRODUÇÃO	153
2. CARACTERIZAÇÃO DO ETS-10	155
2.1. Análise química	155
2.2. Difraccção de raios-X de pós	155
2.3. Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e de ^1H	156
2.4. Microscopia electrónica de varrimento	157
2.5. Microscopia electrónica de alta resolução	157
2.6. Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento	159
2.7. Adsorção	160
3. ESTRUTURA DO ETS-10	162
3.1. Passos para a solução da estrutura do ETS-10	162
3.2. Estrutura do ETS-10, polimorfo A e B	170
3.3. Desordem e defeitos estruturais do ETS-10	172
3.4. Outros dados estruturais	174
3.4.1. Estrutura das unidades TiO_6	175
3.4.2. Localização dos cationes	176
4. CONCLUSÕES	179
5. BIBLIOGRAFIA	181

1. Introdução

A primeira publicação referente ao ETS-10 foi efectuada em 1989 por S. M. Kuznicki [1]. Nesta patente da Engelhard Corporation é descrita a sua síntese, e a composição química em termos de óxidos $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}): \text{TiO}_2: 5\text{SiO}_2: x\text{H}_2\text{O}$. Também é referido que o ETS-10 apresenta propriedades de permuta iónica e de adsorção características de um material microporoso: consegue adsorver diversos tipos de moléculas de diâmetro cinético inferior a 8 \AA , por exemplo trietilamina (7.8 \AA). Estas propriedades indicam que se trata de um peneiro molecular de poros largos (cerca de 8 \AA) de dimensões semelhantes às dos zeólitos X e Y. Num estudo mais detalhado do ETS-10, publicado por Kuznicki et al. em 1992 [2] (ano de início desta tese), apresenta-se o difractograma de raios-X de pós (radiação de sincrotrão), o qual exhibe alguns sinais muito largos, o que implica a existência de desordem na sua estrutura. Neste trabalho, são apresentados, também, resultados de análise termogravimétrica (cerca de 10% de perda de água), de análise térmica diferencial (estabilidade térmica de $\approx 650^\circ \text{C}$) e dados de adsorção que confirmam as características de peneiro molecular de poros largos. Neste artigo é afirmado que a estrutura do ETS-10 é composta por cadeias infinitas de octaedros (TiO_6), interligadas por anéis de tetraedros (SiO_4), formando uma rede tridimensional com sistema de canais, segundo as três direcções cristalográficas, que se interceptam. Embora isto seja afirmado, não é apresentado um estudo estrutural que justifique estas conclusões.

A dificuldade da determinação da estrutura do ETS-10 deve-se aos seguintes factores:

- Ele só foi sintetizado como um pó, com os tamanhos das partículas entre 0.6 e 25 \mu m ;
- A sua estrutura possui um grau elevado de desordem, demonstrado pela existência de certos picos muito largos no seu difractograma de raios-X de pós.

Uma situação semelhante acontece para o zeólito- β , um zeólito de poros largos que foi sintetizado pela primeira vez em 1967 [3] mas cuja estrutura só foi determinada em 1988 [4].

A estratégia adoptada para a elucidação da estrutura do ETS-10 foi a seguinte:

1. Determinar a constituição atómica por análise química elementar;
2. Examinar a conectividade dos anéis da sua rede e a desordem local por HREM;
3. Determinar os ambientes locais das espécies de silício utilizando a espectroscopia de RMN de ^{29}Si ;
4. Refinar a estrutura preliminar por análise DLS ("distance least square") [5];
5. Usar a estrutura refinada para simular as imagem HREM;
6. Combinar a estrutura minimizada e a desordem conhecida para simular os difractogramas de raios-X de pós e de electrões.

Este trabalho foi realizado em colaboração com o Dr. Michael W. Anderson e com o Dr. O. Terasaki. A determinação da estrutura do ETS-10 foi efectuada com sucesso [6-9].

2. Caracterização do ETS-10

2.1. Análise química

A partir da análise elementar efectuada por EDS detectou-se a presença de sódio, potássio, titânio e silício na proporção de $(\text{Na,K})\text{:Ti:Si} \approx 2\text{:}1\text{:}5$. A composição do ETS-10, determinada por ICP, foi de $(\text{Na,K})_2[\text{TiSi}_5\text{O}_{13}]$, o que está de acordo com a análise de EDS. A proporção obtida para a razão molar entre os cátions sódio e potássio, embora varie com o tipo de síntese, situou-se normalmente entre 3 e 4, quer seja determinada por EDS quer por ICP.

2.2. Difracção de raios-X de pós

Na Figura IV.1 é apresentado o difractograma de raios-X de pós do ETS-10. Observa-se perfeitamente a presença de sinais largos (por exemplo: a 5.9 e a 29.9 2θ) que indiciam a existência de um elevado grau de desordem na sua estrutura.

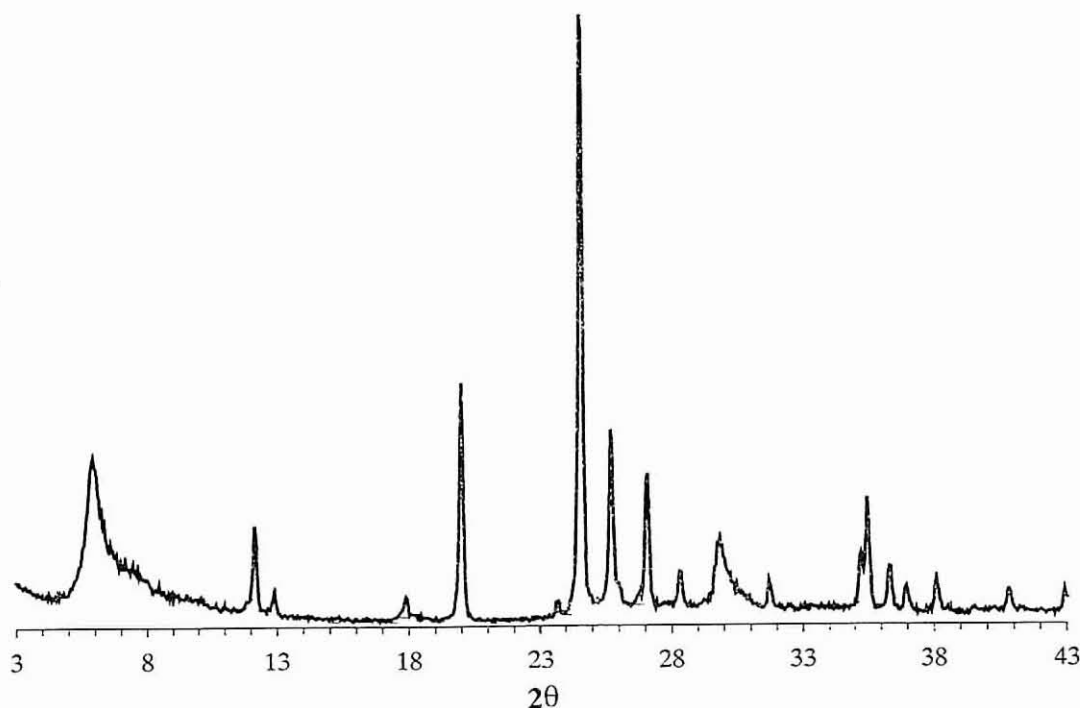


Figura IV.1: Difractograma de DRX do ETS-10.

2.3. Espectroscopia de RMN de ^{29}Si e de ^1H

Na Figura IV.2 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si . Observa-se a presença de 4 picos a -94.7 (com um ombro a frequência mais baixa), -96.3, -96.8 e a -103.7 ppm. Estes sinais podem ser resumidos em 3 grupos: (-96.4 ppm e ombro), (-96.3 e -96.8 ppm) e (-103.7 ppm), com uma intensidade relativa de $\approx 2:2:1$ (calculada a partir da desconvolução do espectro, não apresentada). A atribuição de cada ressonância será apresentada mais à frente.

A eficiência da polarização cruzada ^1H - ^{29}Si é muito baixa e só se obtém um espectro ruidoso (não apresentado). Isto deve-se, provavelmente, à grande mobilidade das moléculas de água nos poros do ETS-10, inferida a partir da observação de um sinal fino no espectro de RMN de ^1H (largura a meia altura de 340 Hz, não apresentado). Pode-se concluir que, praticamente, não existem grupos Si-OH nem Ti-OH, salvo devido a defeitos na estrutura.

Os tempos de relaxação longitudinal (T_1) do ^{29}Si obtidos foram: 26 ± 3 s (pico a -94.7 ppm) e de 20 ± 3 s (restantes picos).

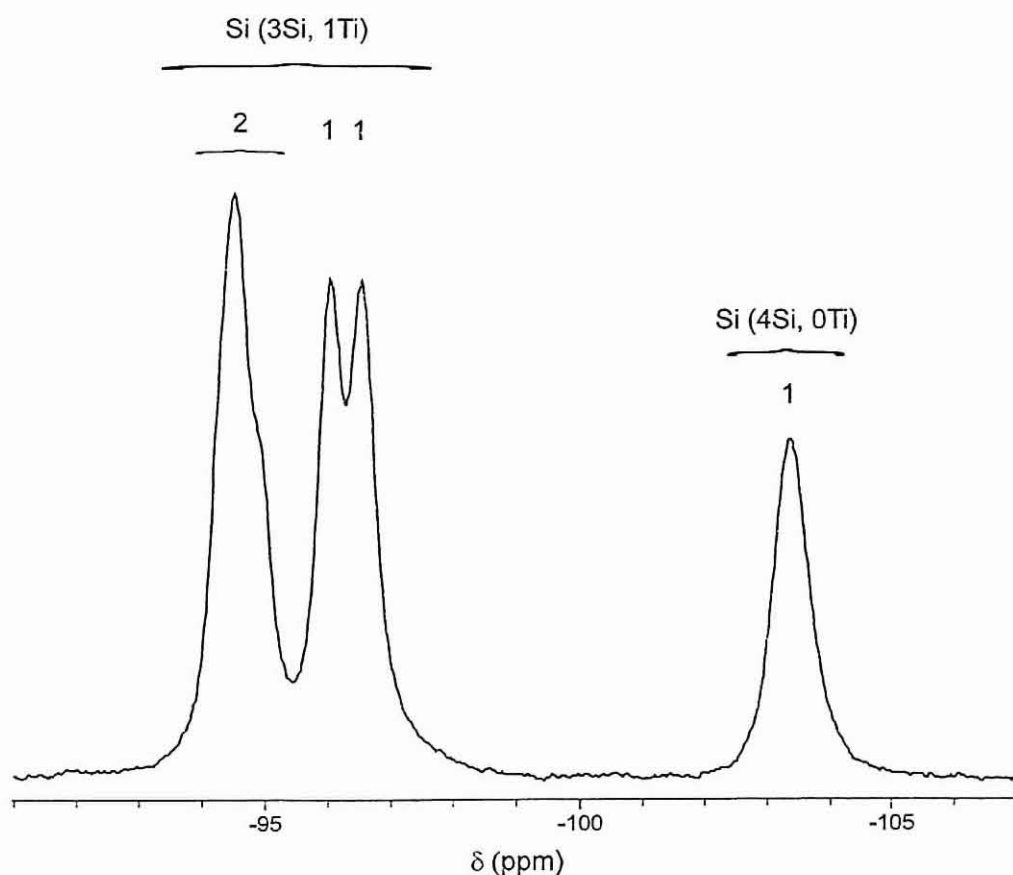


Figura IV.2: Espectro de RMN de ^{29}Si do ETS-10.

2.4. Microscopia electrónica de varrimento

A morfologia dos cristais do ETS-10, determinada por SEM, é a de um octaedro truncado, ver Figura IV.3. A imagem (b) é obtida com uma rotação de $\approx 45^\circ$ do cristal a partir de (a). Estas imagens mostram que:

- O cristal possui, como elemento de simetria, um pseudo eixo de rotação de ordem 4 segundo o eixo indicado pela seta maior e a partir daqui denominado eixo z;
- Existem defeitos de crescimento no cristal, indicados pelas setas menores.

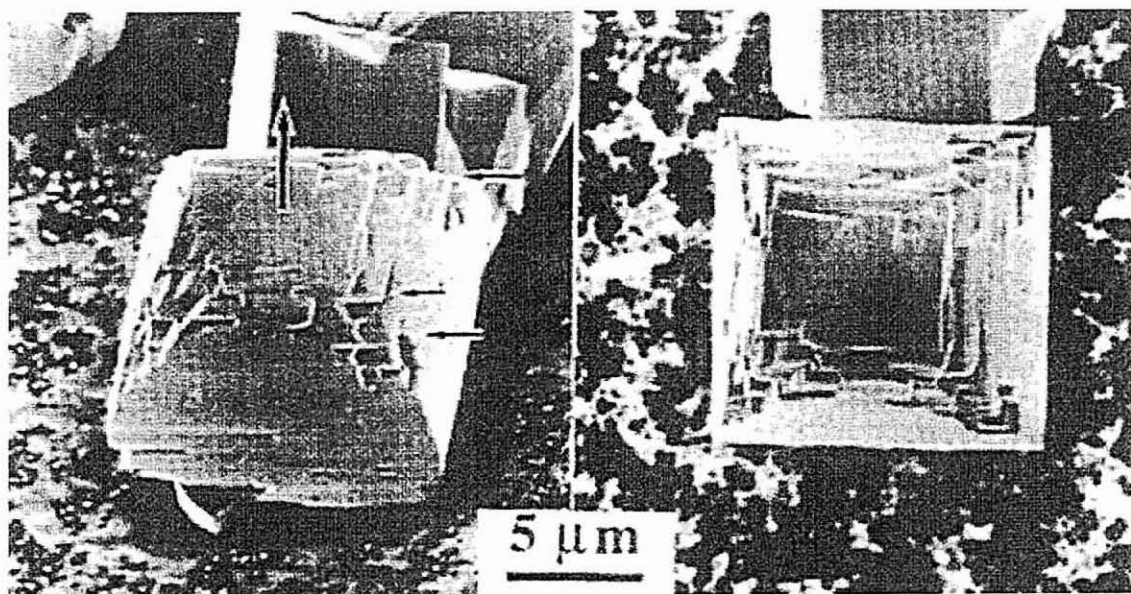


Figura IV.3: Fotografia de SEM do ETS-10.

2.5. Microscopia electrónica de alta resolução

O ETS-10 exibe uma estabilidade notável no feixe de electrões em comparação com a dos zeólitos (nos zeólitos a estabilidade da estrutura no feixe de electrões está relacionada com a razão silício/alumínio: um baixo teor em alumínio resulta numa maior estabilidade). O ETS-10 exibe *spots* de várias

ordens de difracção, o que permite a obtenção de imagens com resolução muito elevada.

A Figura IV.4 apresenta a imagem de HREM e o padrão de difracção de electrões do ETS-10, obtidos segundo o eixo z . Ela mostra claramente a presença de um eixo de simetria de 4ª ordem segundo o eixo z .

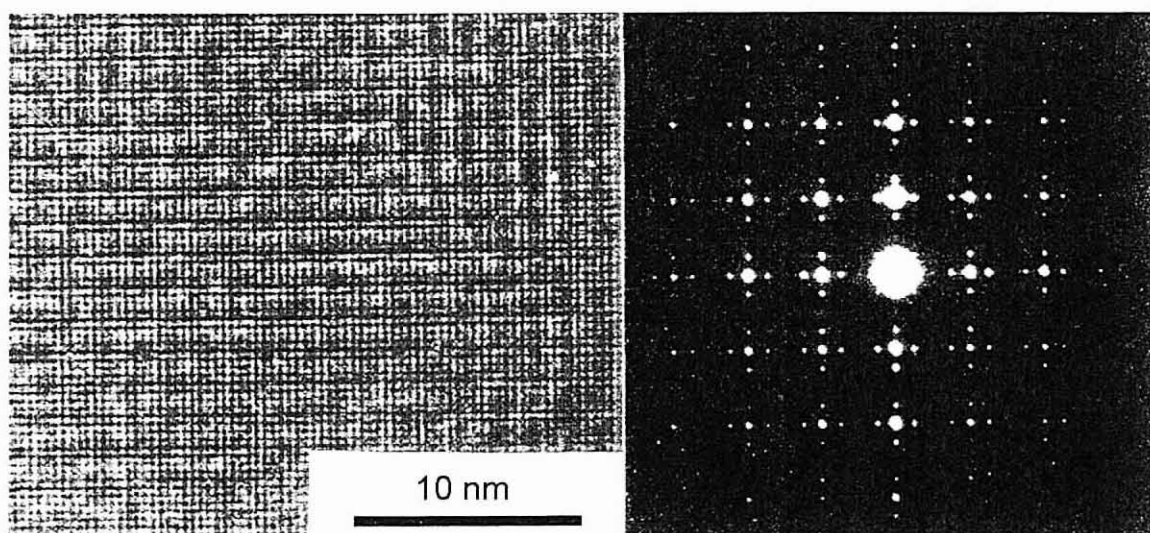


Figura IV.4: Imagem de HREM e padrão de difracção de electrões do ETS-10. Perspectiva segundo o eixo z .

Na Figura IV.5 é apresentada uma imagem de HREM obtida segundo um eixo perpendicular ao eixo z , denominado eixo x . O respectivo padrão de difracção de electrões está inserido no canto inferior direito. A imagem mostra claramente que o ETS-10 possui poros largos elipsoidais e que o arranjo desses poros ao longo do eixo z é desordenado. Esta desordem também é manifestada através de faixas difusas no padrão de difracção de electrões. Uma imagem de HREM e um padrão de difracção de electrões semelhantes a estas são obtidos quando a direcção incidente é paralela ao eixo y , o qual é perpendicular ao plano z - x . Isto sugere que a estrutura possui dois eixos ortogonais idênticos. Estas imagens confirmam que o ETS-10 é um peneiro molecular de poros largos e revelam a presença de desordem estrutural.

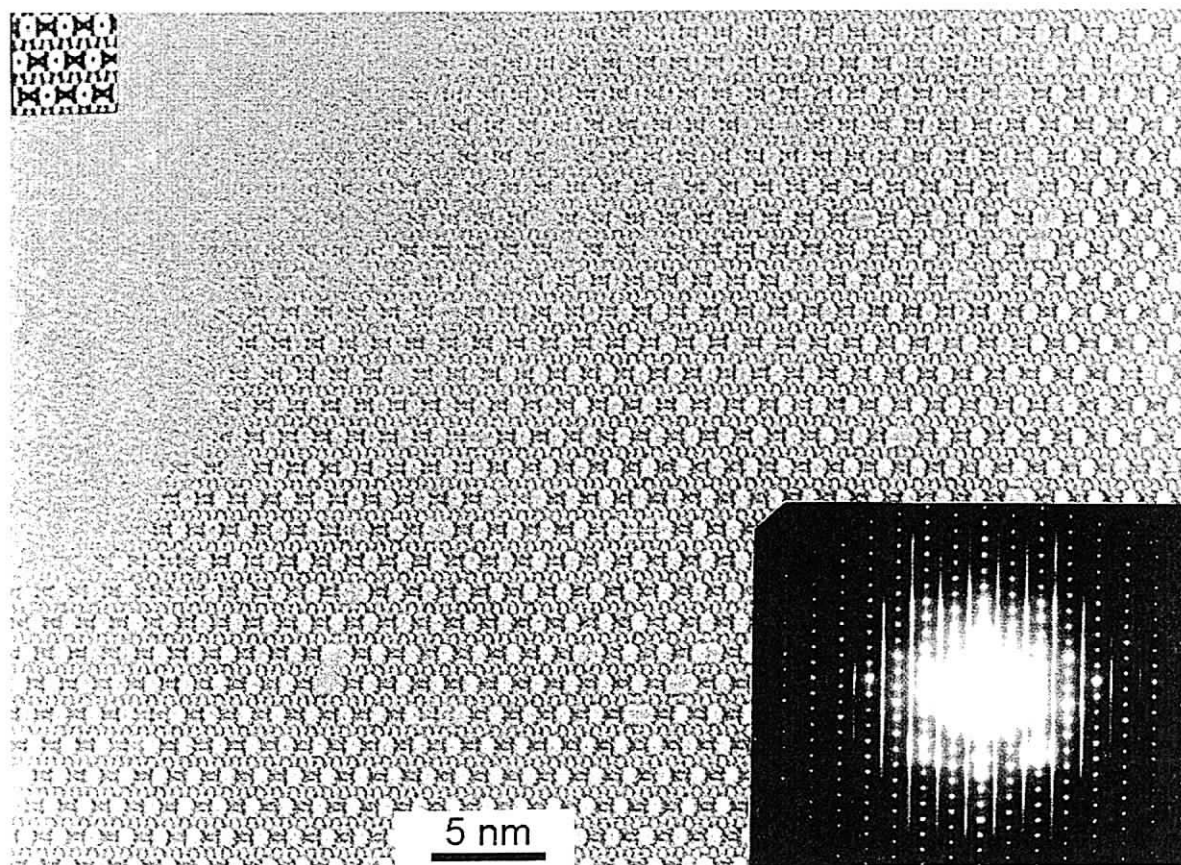


Figura IV.5: Imagem de HREM com uma inserção do padrão de difracção de electrões (no canto inferior direito) do ETS-10. Perspectiva segundo um eixo perpendicular a z. No canto superior esquerdo também é apresentada, em inserção, uma simulação da imagem do polimorfo A do ETS-10.

2.6. Análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varrimento

Na Figura IV.6 são apresentadas as análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varrimento do ETS-10 efectuadas ao ar, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A análise termogravimétrica foi efectuada a uma amostra tal como sintetizada sendo a perda total de água cerca de 13.5 %, o que significa aproximadamente quatro moléculas de água por cada unidade $(\text{Na,K})_2[\text{TiSi}_5\text{O}_{13}]$. As perdas de água, contrariamente ao que acontece com os

zeólitos, ocorrem a baixas temperaturas; a 120 °C já perdeu mais do que 50% da água, o que representa uma grande liberdade das moléculas de água dentro dos poros, dado já confirmado por espectroscopia de RMN de ^1H . A DSC apresenta um pico endotérmico muito largo entre 24 e 180 °C, correspondente às perdas de água anteriores, e um outro centrado a 650 °C, também endotérmico, correspondente ao colapso da estrutura. Donde, pode-se concluir que o ETS-10 é estável termicamente até 650 °C.

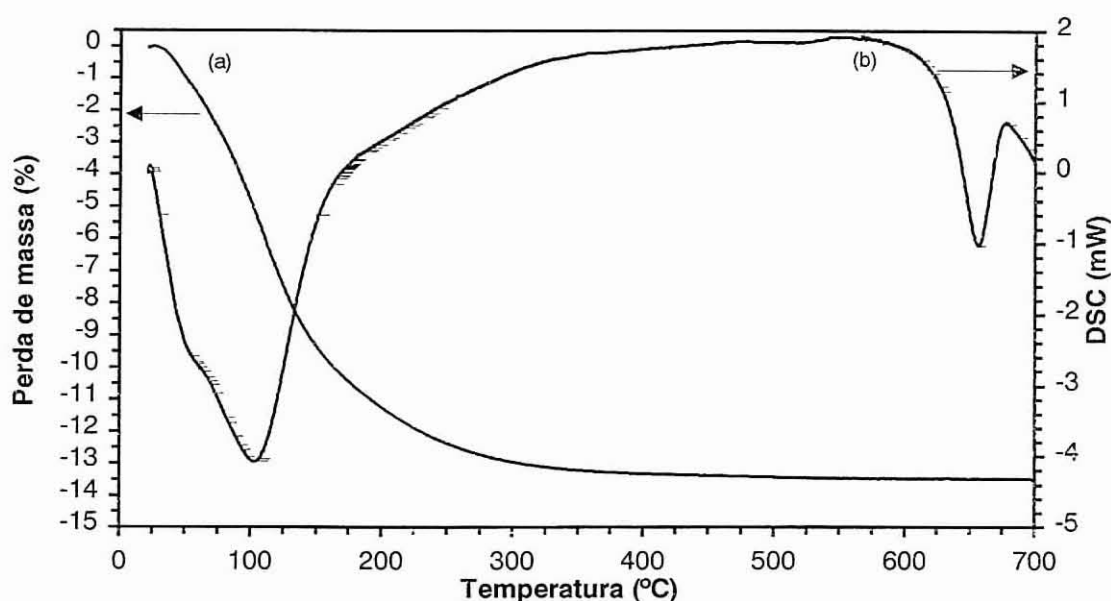


Figura IV.6: Análise termogravimétrica (a) e de calorimetria diferencial de varrimento (b) do ETS-10.

2.7. Adsorção

Na Figura IV.7 são apresentadas as isotérmicas de adsorção para a água, *n*-heptano e tolueno a 25 °C no ETS-10. Estas isotérmicas são do tipo I [10], sendo os máximos de adsorção de $0.160 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{ETS-10}}$, $0.151 \text{ g}_{n\text{-heptano}}/\text{g}_{\text{ETS-10}}$ e $0.124 \text{ g}_{\text{tolueno}}/\text{g}_{\text{ETS-10}}$.

Kuznicki et al. [2] também estudaram a adsorção de diversas moléculas pelo ETS-10, água (diâmetro cinético de 2.8 Å), oxigênio (3.46 Å), *n*-hexano (4.3 Å), ciclohexano (6.0 Å), trietilamina (7.8 Å) e 1,3,5-trimetilbenzeno (8.1 Å), e

verificaram que ele adsorvia cada uma destas moléculas, à exceção do 1,3,5-trimetilbenzeno, e que as isotérmicas eram todas do tipo I. A partir destes dados, concluíram que as dimensões dos poros do ETS-10 eram de $\approx 8.0 \text{ \AA}$. Para além disso, determinaram o volume de poros do ETS-10 a partir da adsorção de oxigénio a 77 K, obtendo o valor $11.95 \text{ cm}^3/\text{g}$, ou, em termos de volume, $30.6 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{cm}^3$. Este último valor é semelhante ao do zeólito Y ($35.6 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{cm}^3$).

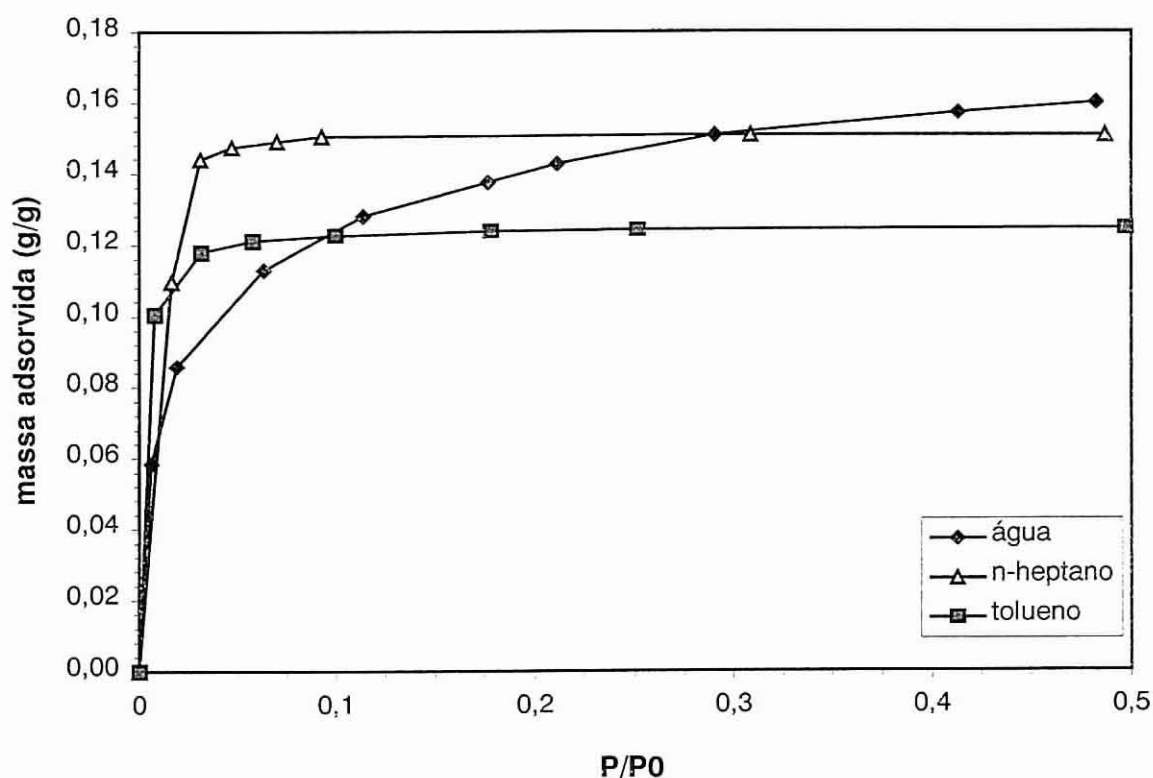


Figura IV.7: Isotérmicas de adsorção de água, *n*-heptano e tolueno a 25 °C para o ETS-10.

3. Estrutura do ETS-10

3.1. Passos para a solução da estrutura do ETS-10

A chave para a resolução da estrutura do ETS-10 residiu na clareza das imagens obtidas por HREM. Estas imagens forneceram as pistas necessárias para ligar toda a informação anteriormente obtida e construir um modelo inicial das ligações atómicas na rede do ETS-10. Uma informação muito importante revelada foi a de que a projecção em duas direcções ortogonais era idêntica. Para além disto a estrutura exhibe: (i) poros largos os quais consistem, muito provavelmente, em anéis de 12 lados; (ii) filas de poros pequenos que, pela sua aparência, são formados por anéis de 5 ou 6 lados. Outro dado aparente é a presença de anéis ainda mais pequenos. Dois tipos extremos de arranjo dos poros largos são posto em evidência pela imagem: o primeiro é um empacotamento em diagonal e o segundo um empacotamento em zig-zag. No empacotamento em diagonal o deslocamento dos poros é tal que são necessárias 4 camadas para a repetição da estrutura (empacotamento ABCD). O arranjo em zig-zag parece consistente com uma simetria tetragonal; a difracção de electrões sugere uma célula unitária com $a = b = 14.9 \text{ \AA}$ e $c = 27.0 \text{ \AA}$. Tendo presente estes dados todos, foi construído um conjunto de modelos para a estrutura, sendo representado na Figura IV.8 o modelo mais razoável. Este modelo em projecção apresenta:

- Anéis largos de 12 lados;
- Filas constituídas por anéis de 5 lados, em que cada anel adjacente tem uma orientação contrária à do anel anterior;
- Anéis de 7 lados que possuem um átomo de titânio;
- Anéis de 3 lados com um átomo de titânio.

Uma conectividade efectuada desta forma origina duas projecções ortogonais idênticas e permite que os anéis de 12 lados sejam empacotados quer em diagonal quer em zig-zag.

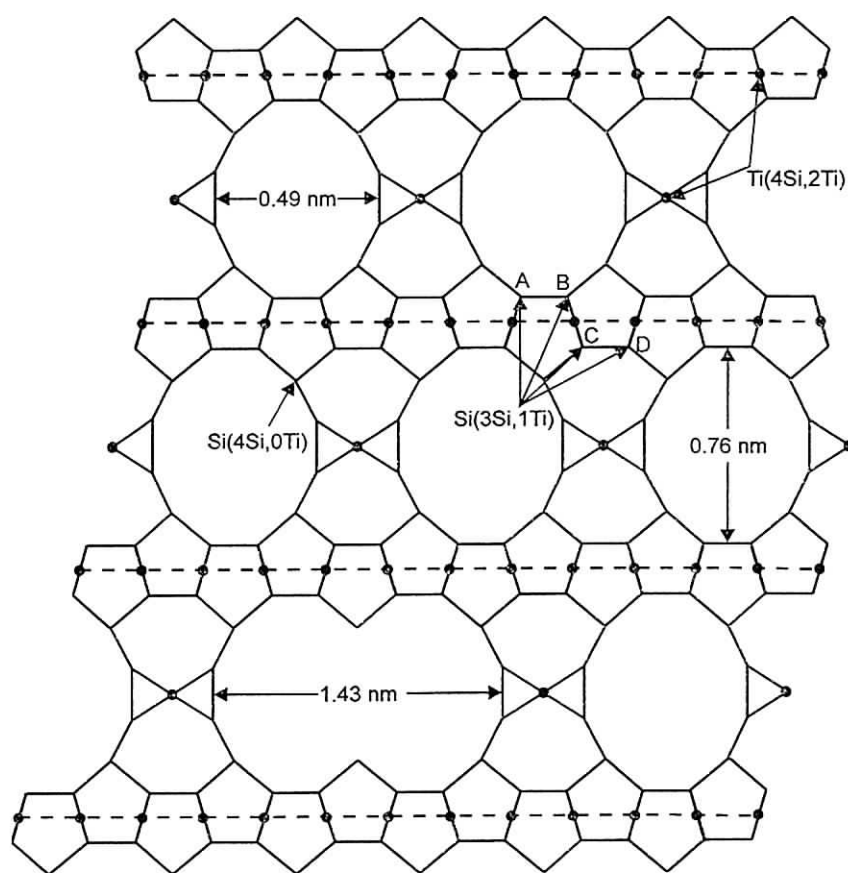


Figura IV.8: Modelo em projecção para a estrutura do ETS-10. Os átomos de oxigénio não são apresentados mas situam-se aproximadamente a meio de cada segmento de recta. Estão marcados os diferentes ambientes cristalográficos. Também é mostrado como um tipo de defeito pode ser criado.

Nesta etapa é também essencial que o tipo de rede escolhida e as suas ligações concordem tanto com a análise química como com a espectroscopia de RMN de ^{29}Si . A análise química forneceu uma razão atômica Si/Ti de aproximadamente 5:1, o que está de acordo com o modelo proposto. A espectroscopia de RMN de ^{29}Si , Figura IV.2, apresenta dois grupos de sinais: um sinal a -103.7 ppm e, pelo menos, 4 sinais entre -94 e -97 ppm. A intensidade relativa destes dois grupos é de 1:4. Por comparação com os sinais obtidos para o ETS-4 e para outros titanossilicatos minerais, como a zorite e a lorenzenite [11], os ambientes químicos do silício destes dois grupos são, provavelmente, do tipo Si(4Si,0Ti) e Si(3Si,1Ti), respectivamente (ver Figura IV.9). Estes ambientes químicos do silício e as suas intensidades relativas estão perfeitamente de acordo com o modelo de rede proposto.

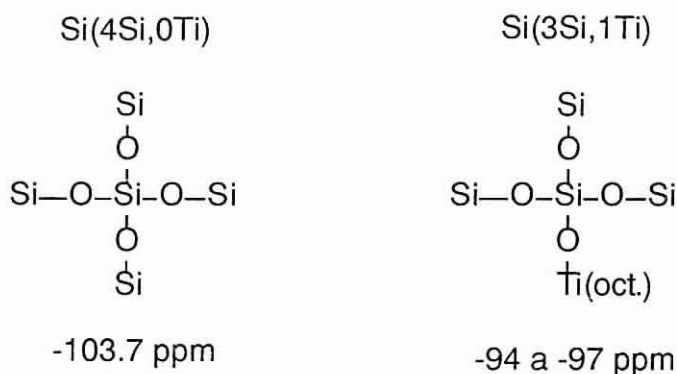


Figura IV.9: Tipos de ambientes químicos de silício presentes na estrutura do ETS-10 e desvios químicos respectivos apresentados na espectroscopia de RMN de ^{29}Si .

Para o refinamento da estrutura do ETS-10 verificou-se que o processo mais eficiente, devido à desordem na estrutura, era o método de minimização dos quadrados das distâncias - DLS [5]. Os ângulos de ligação e os comprimentos de ligação óptimos foram os seguintes: $\langle \text{Si-O-Si} \rangle = 145^\circ$, $\langle \text{O-Si-O} \rangle = 109.4^\circ$; $\langle \text{Si-O} \rangle = 1.623 \text{ \AA}$, $\langle \text{Ti-O} \rangle = 1.940 \text{ \AA}$. Foi colocado um peso maior na optimização dos comprimentos de ligação do que nos seus ângulos. Foram efectuados dois refinamentos, o primeiro no grupo espacial tetragonal $P4_1$, no caso do polimorfo A (aquele que exhibe um arranjo dos poros largos em zig-zag, em duas direcções ortogonais), o segundo para o grupo espacial monoclinico $C2/c$ no caso do polimorfo B (aquele que exhibe um arranjo em diagonal para os poros largos). O refinamento forneceu um valor de R menor do que 2×10^{-3} para as duas estruturas, o que demonstra que são possíveis estes dois tipos de redes.

De forma a utilizar as coordenadas fraccionárias determinadas por DLS para a simulação dos difractogramas de raios-X de pós e de electrões foi necessário introduzir a desordem estrutural observada para o ETS-10 (detalhes sobre a natureza da desta desordem serão apresentados mais à frente). Para tal, foi “cortada” uma secção na estrutura, comum aos dois polimorfos, e foram criadas várias camadas pela repetição desta unidade em duas dimensões com a simetria $P1$, $a = b = 14.84 \text{ \AA}$, $c = 13.54 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Figura IV.9). A fórmula desta unidade primária é $[\text{Si}_{40}\text{Ti}_8\text{O}_{104}]^{-16}$. O intercrescimento com desordem foi gerado pelo empacotamento de camadas idênticas depois de uma operação de “escorregamento” (discutido mais à frente). Os padrões de difracção foram

simulados com o programa DIFFaX [4]. Este permite o cálculo dos padrões de difracção de electrões e de raios-X de pós para os cristais que exibem desordem bidimensional, e foi utilizado com sucesso no caso do zeólito β [4] e no intercrescimento dos polimorfos da faujasite cúbico/hexagonal (FAU/EMT) [12].

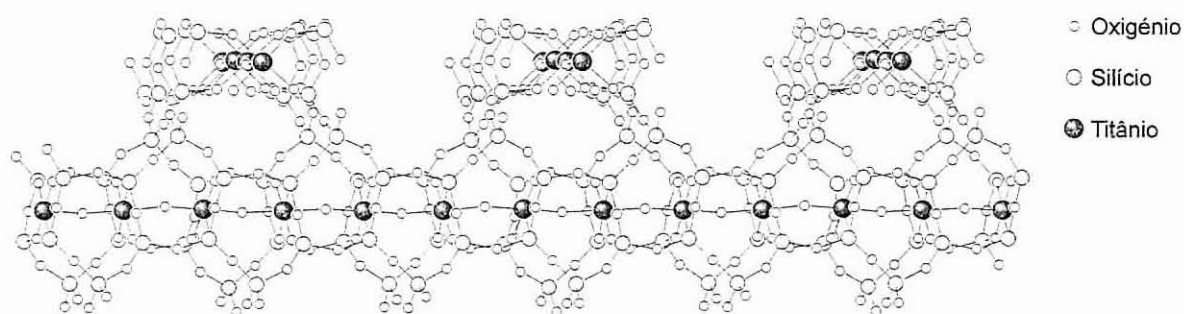


Figura IV.10: Estrutura primária em camada a partir da qual a desordem no ETS-10 pode ser estudada. Vista ao longo do eixo x (com uma pequena rotação)

Na Figura IV.11 é apresentado o difractograma de raios-X de pós simulado do ETS-10. Observa-se a presença de picos largos e estreitos que reproduzem muito bem o difractograma experimental (comparar com a Figura IV.1). Na simulação, as intensidades das reflexões a valores baixos de 2θ estão exageradas devido, provavelmente, a não terem sido consideradas as moléculas de água e os catiões Na^+ e K^+ nos cálculos para a simulação do difractograma. A origem dos picos estreitos pode ser compreendida através da comparação deste difractograma com os difractogramas simulados para os polimorfos A e B, apresentados na Figura IV.12. Assim, os picos estreitos correspondem às reflexões $0kl$ e $h0l$ do polimorfo A, e hhl do polimorfo B. Em ambos os casos, estas reflexões são devidas a famílias de planos paralelos aos canais ortogonais principais, os quais praticamente não são afectados pela desordem bidimensional na estrutura.

As células unitárias, resultantes dos cálculos de DLS, foram modificadas em cerca de 2% de forma a que os dados simulados da difracção de raios-X fossem o mais semelhantes possível aos dados experimentais, obtendo-se, assim, os parâmetros finais para as células unitárias dos polimorfos A e B do ETS-10. No entanto, as coordenadas atómicas fraccionárias foram mantidas iguais às obtidas através dos refinamentos por DLS. AS células unitárias e as coordenadas atómicas fraccionárias para estes polimorfos são apresentadas na Tabela IV.1 (polimorfo A) e Tabela IV.2 (polimorfo B).

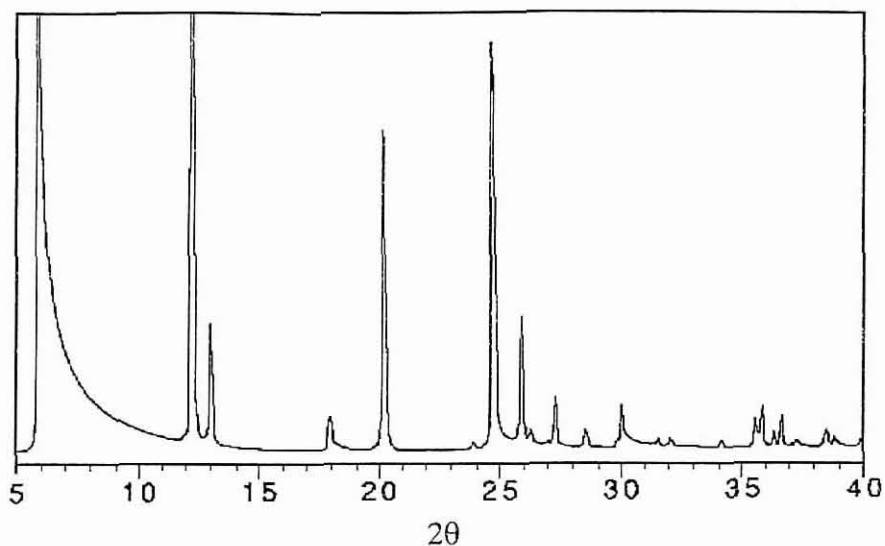
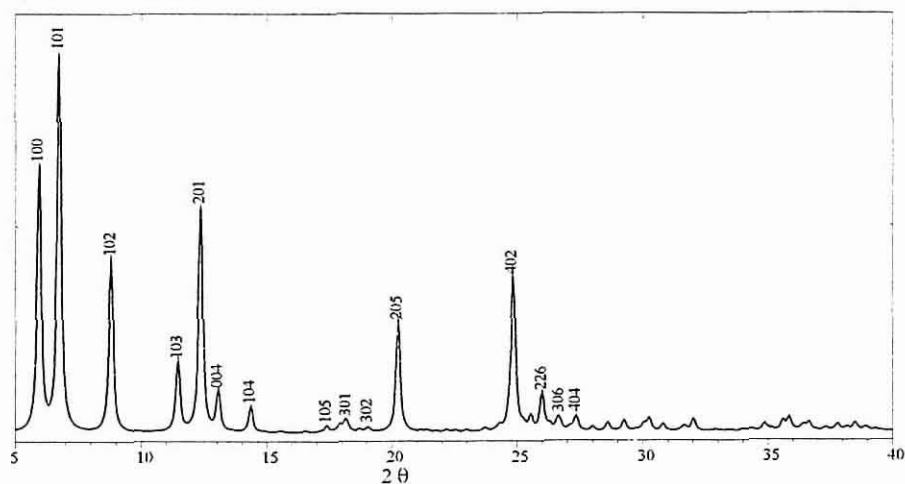


Figura IV.11: Padrão de difracção de raios-X de pós simulado do ETS-10.

(a) Polimorfo A do ETS-10



(b) Polimorfo B do ETS-10

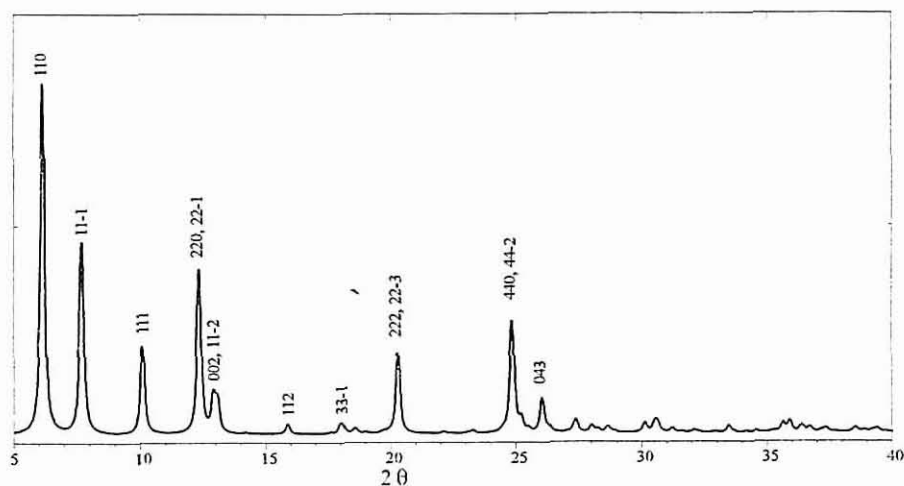


Figura IV.12: Padrões de difracção de raios-X de pós simulados para os polimorfos A e B do ETS-10.

Tabela IV.1: Parâmetros estruturais do polimorfo A do ETS-10.

$P4_1$ (n° 76), $a = b = 14.850 \text{ \AA}$, $c = 27.076 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Átomo	x	y	z
Ti1	0.49456	0.62685	0.72410
Ti2	0.24433	0.63224	0.72140
Ti3	0.74440	0.62041	0.72212
Ti4	0.99425	0.62474	0.72157
Si1	0.12227	0.86769	0.84657
Si2	0.61855	0.87095	0.84701
Si3	0.12582	0.37150	0.84616
Si4	0.61367	0.37231	0.84063
Si5	0.51234	0.82647	0.67363
Si6	0.21779	0.82707	0.66529
Si7	0.71790	0.81622	0.66720
Si8	0.46595	0.82527	0.77616
Si9	0.26106	0.83618	0.76824
Si10	0.01187	0.82731	0.67298
Si11	0.96935	0.82117	0.77640
Si12	0.76332	0.82321	0.77028
Si13	0.52060	0.43554	0.66444
Si14	0.22770	0.43339	0.66874
Si15	0.72543	0.41955	0.67200
Si16	0.27194	0.43277	0.77208
Si17	0.47591	0.42075	0.76595
Si18	0.02120	0.42654	0.66906
Si19	0.97766	0.42397	0.77230
Si20	0.77048	0.42247	0.77488
O1	0.44783	0.87816	0.63673
O2	0.48898	0.72163	0.67759
O3	0.50052	0.86763	0.72652
O4	0.61443	0.83818	0.65648
O5	0.27524	0.86793	0.62175
O6	0.11305	0.84364	0.65535
O7	0.23577	0.72168	0.67208
O8	0.24483	0.87422	0.71504
O9	0.77462	0.85507	0.62287
O10	0.73157	0.71001	0.67315
O11	0.51644	0.54168	0.67380
O12	0.24192	0.53973	0.67353
O13	0.36898	0.60067	0.71866

Átomo	x	y	z
(continuação da tabela)			
O14	0.62038	0.65251	0.72864
O15	0.47487	0.71835	0.77137
O16	0.50559	0.52424	0.67526
O17	0.11840	0.65827	0.72407
O18	0.24231	0.73024	0.76603
O19	0.25331	0.53859	0.76840
O20	0.74472	0.52524	0.67574
O21	0.74588	0.71708	0.76758
O22	0.75218	0.52829	0.77001
O23	0.36309	0.85329	0.78417
O24	0.52330	0.86320	0.82049
O25	0.02649	0.86003	0.82508
O26	0.19636	0.88572	0.80590
O27	0.94603	0.87731	0.63608
O28	0.99251	0.72157	0.67620
O29	-0.00123	0.86575	0.72636
O30	0.74693	0.86147	0.71713
O31	0.00038	0.53176	0.67405
O32	0.86980	0.59311	0.71707
O33	0.98347	0.71504	0.77031
O34	0.99406	0.53010	0.76825
O35	0.86521	0.84181	0.78598
O36	0.62251	0.40336	0.65749
O37	0.48021	0.38733	0.71121
O38	0.25081	0.39083	0.72021
O39	0.12496	0.41229	0.65575
O40	0.78732	0.37054	0.63283
O41	0.74433	0.37822	0.72424
O42	0.29050	0.39040	0.62800
O43	0.46529	0.40790	0.61728
O44	0.37496	0.41453	0.78567
O45	0.21264	0.38541	0.81293
O46	0.54093	0.36045	0.79862
O47	0.03807	0.37736	0.81293
O48	0.00032	0.38262	0.72048
O49	0.87473	0.40458	0.78561
O50	0.96149	0.37977	0.62818
O51	0.71177	0.37878	0.81714
O52	0.69728	0.87150	0.80773

Tabela IV.2: Parâmetros estruturais do polimorfo B do ETS-10.
 $C2/c$ (nº 15), $a = b = 21.001 \text{ \AA}$, $c = 14.51 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111.12^\circ$.

Átomo	x	y	z
Ti1	0.25000	0.75000	0.00000
Ti2	0.00000	0.00000	0.00000
Ti3	0.12756	0.87519	0.00888
Si1	0.00000	0.81382	0.25000
Si2	0.26308	0.96399	0.11336
Si3	0.11514	0.10781	0.10674
Si4	0.06118	0.76465	0.10474
Si5	0.16265	0.66144	0.09800
Si6	0.18935	0.98647	0.90805
Si7	0.08492	0.08926	0.90112
Si8	0.98990	0.79007	0.89975
Si9	0.13588	0.63972	0.89331
Si10	0.25024	0.93874	0.75973
Si11	0.00000	0.69219	0.75000
O1	0.27799	0.01448	0.19810
O2	0.19964	0.91944	0.10436
O3	0.24491	0.99903	0.01237
O4	0.32945	0.92133	0.13300
O5	0.18876	0.10200	0.18868
O6	0.07117	0.04460	0.09640
O7	0.12124	0.12028	0.00466
O8	0.10563	0.82521	0.10037
O9	0.05184	0.92412	0.01129
O10	0.20104	0.82652	-0.00171
O11	0.22194	0.70648	0.09161
O12	0.10724	0.70233	0.12273
O13	0.12815	0.62939	0.99483
O14	-0.05908	0.85719	0.17945
O15	0.03073	0.77029	0.18802
O16	0.14891	0.92378	0.91557
O17	0.05597	0.83159	-0.08833
O18	0.02365	0.04687	0.90715
O19	0.18365	0.70037	0.90441
O20	0.13795	0.04504	0.87631
O21	0.22549	0.97940	0.83124
O22	0.00122	0.75968	0.00232
O23	0.92387	0.83435	0.86693
O24	0.97775	0.73550	0.82130
O25	0.06271	0.64872	0.81130
O26	0.30941	0.89186	0.82141

A simulação do padrão de difracção de electrões (não apresentada) também reproduz muito bem o difractograma de electrões experimental. Finalmente, utilizando a estrutura refinada do polimorfo A, efectuaram-se várias simulações de HREM, variando os valores da espessura da amostra e o valor para a desfocagem do microscópio. Obteve-se uma excelente concordância com a imagem experimental para uma “amostra” com 60 Å de espessura e uma desfocagem de -500 Å (a imagem obtida com esta simulação está inserida na Figura IV.5).

3.2. Estrutura do ETS-10, polimorfo A e B

O ETS-10 é um peneiro molecular com uma estrutura particularmente importante por causa do sistema tridimensional de canais definidos por anéis de 12 lados. Poucas estruturas de zeólitos possuem um sistema de canais como este, sendo os mais importantes o zeólito Y (FAU) e o zeólito β . Nem a desordem nem os defeitos na estrutura do ETS-10 provocam o bloqueamento dos poros (contrariamente ao que acontece no ETS-4 [11]). Na verdade, alguns defeitos planares aumentam o acesso aos poros (ver Figura IV.5 e Figura IV.8). Os dois polimorfos mais interessantes do ETS-10 foram denominados A e B por consistência com a nomenclatura utilizada por Newsam et al. no caso dos polimorfos do zeólito β [4].

O polimorfo A tem uma simetria $P4_1$ ou $P4_3$, com $a = b = 14.850$ Å, $c = 27.076$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A projecção segundo a direcção [100] ou [010] (as projecções são iguais) é apresentada na Figura IV.13. Os canais lineares (canais principais), definidos por janelas de elípticas de 12 lados, correm ao longo de [100] e de [010], formando um padrão em zig-zag. Este polimorfo tem uma simetria quiral que se manifesta através de canais em espiral ao longo da direcção [001], com um passo de 24.08 Å (estes canais também são definidos por janelas de 12 lados). As espirais orientam-se quer no sentido dos ponteiros do relógio quer no sentido contrário.

O polimorfo B tem uma simetria monoclinica, grupo espacial $C2/c$ (nº 15), com parâmetros de célula unitária $a = b = 21.001$ Å, $c = 14.51$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111.12^\circ$. Uma projecção segundo a direcção [110] ou [1-10] (as projecções são iguais) é

apresentada na Figura IV.14. Os canais lineares (canais principais), definidos por janelas elípticas de 12 lados, correm ao longo de $[110]$ e de $[1-10]$, formando um arranjo em diagonal. Uma terceira família de canais corre ao longo de $[001]$.

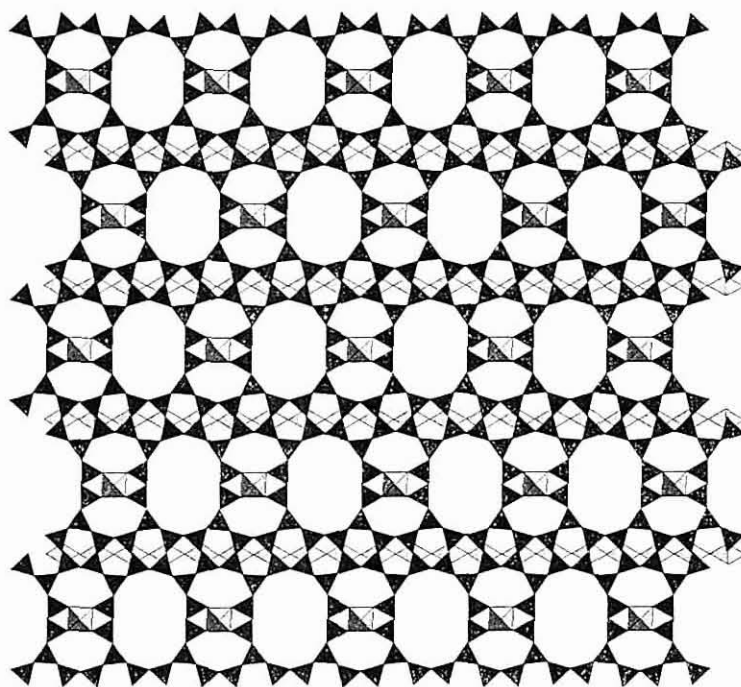


Figura IV.13: Projecção segundo a direcção $[100]$ ou $[010]$ da estrutura do polimorfo A do ETS-10. A preto representa-se os tetraedros de SiO_4 e a cinzento os octaedros de TiO_6 .

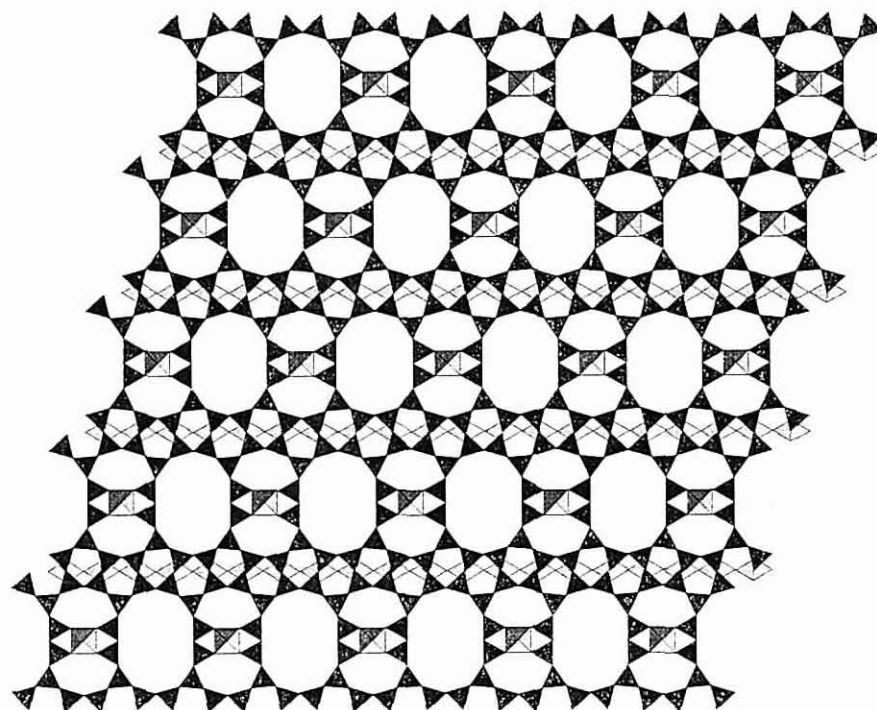


Figura IV.14: Projecção segundo a direcção $[110]$ ou $[1-10]$ da estrutura do polimorfo B do ETS-10. A preto representa-se os tetraedros de SiO_4 e a cinzento os octaedros de TiO_6 .

A estrutura do ETS-10 pode ser vista como sendo construída a partir de colunas constituídas por duas cadeias de anéis de cinco lados de silício, ligadas por unidades octaédricas de TiO_6 , representadas na Figura IV.15. Cada átomo de titânio está ligado, através dos oxigénios, a 4 silícios em dois anéis de três lados e a dois titânios, formando uma cadeia $[\text{Ti-O}]_\infty$. Cada quatro dos cinco átomos de silício que constituem os anéis de cinco lados estão ligados a outros três silícios e a um titânio através dos oxigénios, constituindo uma unidade $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Ti})$. O quinto átomo de silício só possui silícios na sua segunda esfera de coordenação e constitui unidades $\text{Si}(4\text{Si},0\text{Ti})$.

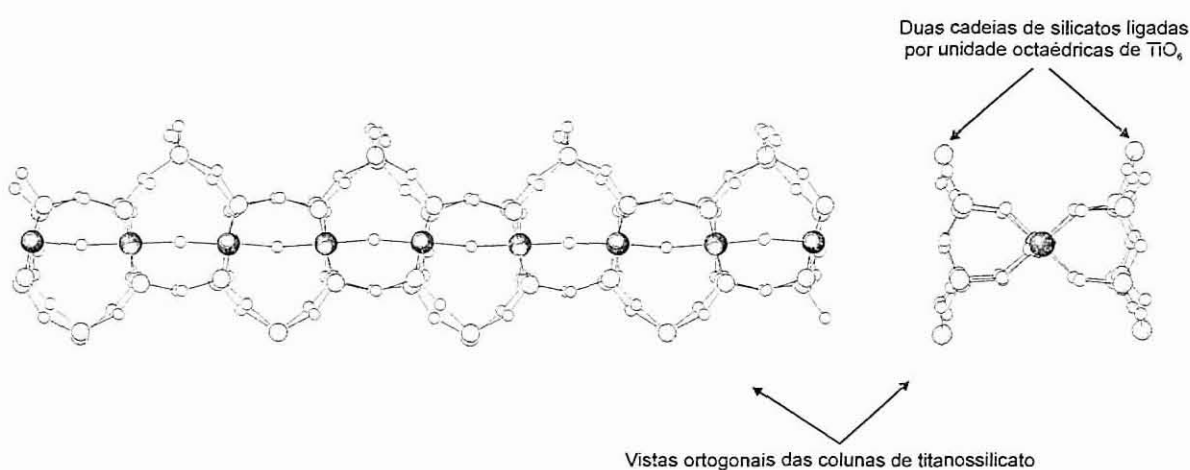


Figura IV.15: Estrutura das colunas de titanossilicato a partir das quais se pode gerar a rede do ETS-10.

Estas colunas são ligadas umas às outras de uma forma ortogonal, ligações efectuadas através das unidades $\text{Si}(4\text{Si},0\text{Ti})$. Dependendo da forma como se ligam estas colunas obtém-se o polimorfo A ou o B, ou mesmo mistura de ambos.

3.3. Desordem e defeitos estruturais do ETS-10

A presença de desordem e de defeitos no ETS-10 é uma das características mais interessantes observadas na imagem de HREM. A desordem também é manifestada pela presença de sinais largos no difractograma de raios-X de pós e por faixas difusas na difracção de electrões. A imagem de HREM (Figura IV.5) sugere que o ETS-10 pode ser construído a partir de camadas paralelas aos canais principais. Cada camada é metade da célula unitária do polimorfo A,

formada a partir da redução para metade da dimensão do eixo c . Consequentemente, cada camada contém dois conjuntos de cadeias ortogonais -Ti-O-Ti-O (ver Figura IV.10). Cristalograficamente, cada camada é formada a partir uma célula unitária $[\text{Si}_{40}\text{Ti}_8\text{O}_{104}]^{16-}$ com simetria $P1$ e $a = b = 14.84 \text{ \AA}$, $c = 13.54 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. No entanto, o empacotamento destas unidades segundo a direcção c resulta em camadas não ligadas. Para que as camadas se liguem correctamente cada uma deve ser deslocada lateralmente em relação à anterior de $\pm 1/4a$ e $\pm 1/4b$. Assim, existem quatro possibilidades para a ligação das camadas, ou seja, uma operação de escorregamento de: $1/4a, 1/4b$; $1/4a, -1/4b$; $-1/4a, 1/4b$; $-1/4a, -1/4b$. Desta forma pode-se construir a matriz de ligação apresentada na Figura IV.16.

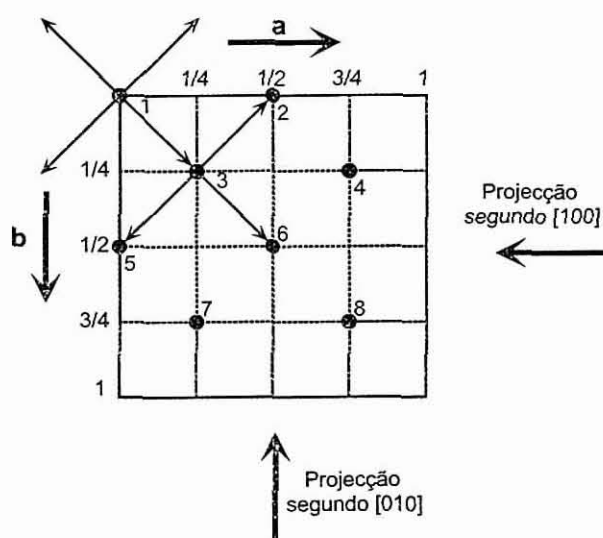


Figura IV.16: Matriz de ligação onde se mostra os deslocamentos laterais para a ligação de camadas na estrutura do ETS-10.

Uma camada do tipo 3 pode ligar-se a camadas do tipo 1, 2, 5 e 6. Da mesma forma, uma camada do tipo 1 pode ligar-se a camadas do tipo 3, 4, 7 e 8 (a matriz de ligação é uma célula unitária que se repete ao longo do espaço a, b). O polimorfo A com simetria $P4_1$ é criado a partir de uma sequência de camadas tais como 1, 3, 1, 3, O polimorfo quiral de simetria $P4_3$, é criado a partir de uma sequência de camadas tais como 3, 2, 3, 2, Para ambos os casos, a natureza em zig-zag da estrutura dos poros nas projecções ao longo de $[100]$ e $[010]$ é

imediatamente aparente a partir da matriz de ligação. O polimorfo B com simetria $C2/c$ é gerado a partir da sequência de camadas 1, 3, 6, 8, ..., e a estrutura de poros em diagonal em ambas as projecções é, mais uma vez, aparente a partir da matriz de ligação. Qualquer polimorfo ordenado ou desordenado pode ser descrito por uma sequência correspondente. Uma sequência ordenada como a 1, 3, 2, 4 ... apresentará um arranjo em diagonal segundo $[010]$ e um arranjo em zig-zag segundo $[100]$.

A partir da imagem de HREM (Figura IV.5) parece não existir ordem na sequência de empacotamento das camadas. Por esta razão a probabilidade de empacotamento de camadas foi definida como aleatória, ou seja, existe uma probabilidade igual para cada possibilidade permitida de ligação entre camadas. Por exemplo, a camada 1 pode ser ligada às camadas 3, 4, 7 e 8, possuindo cada ligação uma probabilidade de $1/4$. Desta forma, é produzido um arranjo aleatório dos poros segundo as projecções $[100]$ e $[001]$.

Um certo número de defeitos pode ser observado na imagem de HREM. Os mais proeminentes são os poros muito largos formados pelo que parece ser uma coalescência de dois anéis de 12 lados. Este fenómeno é explicado facilmente em termos da matriz de ligação. Os poros muito largos representam a união de duas camadas no plano a, b , as quais não estão formalmente ligadas na matriz de ligação, tais como as camadas 1 e 2. Estas camadas estão deslocadas uma em relação à outra de $a/2$ e onde se encontram produz-se um poro muito largo na projecção ao longo de $[010]$. A presença deste tipo de defeitos no ETS-10 não bloqueia o sistema de canais. Existem cerca de 3-5% de defeitos (avaliado a partir das imagens de HREM).

3.4. Outros dados estruturais

Embora o modelo apresentado para a estrutura do ETS-10 esteja de acordo com a maior parte dos dados obtidos através das técnicas já citadas, verificou-se, como já foi referido, que os difractogramas de difracção de raios-X de pós experimental e simulado diferiam quanto à intensidade das reflexões. Estas diferenças são resultantes quer de não se ter considerado as contribuições das moléculas de água e dos catiões extra rede na simulação do difractograma, quer

da incapacidade de refinar as coordenadas atômicas a partir dos dados de difracção, devido à desordem e aos defeitos na estrutura do ETS-10. O estudo da localização dos cátions, bem como o refinamento das posições atômicas, são tarefas importantes uma vez que ambas determinam as propriedades físico-químicas do ETS-10, nomeadamente a actividade catalítica, a permuta iónica, a adsorção, e a eventual actividade óptica não linear. Depois de termos resolvido a sua estrutura [6-9], diversos grupos fizeram uma abordagem a estes problemas usando uma série de técnicas, como a EXAFS [13, 14], espectroscopia de RMN multinuclear [15, 16], e métodos de simulação molecular [17-19]. A seguir são apresentados alguns dos resultados obtidos nesses trabalhos.

3.4.1. Estrutura das unidades TiO_6

Efectuando uma abordagem em que combinaram técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - "X-ray absorption spectroscopy"), como as espectroscopias de EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure") e XANES ("X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy"), e métodos computacionais (programa GULP, "General Utility Lattice Program", que permite a simulação de uma rede periódica), G. Sankar et al. [14] determinaram a estrutura local das unidades TiO_6 , utilizando uma amostra de ETS-10 por sintetizada *in situ*. Os resultados obtidos, para além de confirmarem que o titânio se encontra em coordenação octaédrica, indicaram que os octaedros TiO_6 são distorcidos (Figura IV.17,): as quatro ligações equatoriais Ti-O têm comprimentos iguais (2.02 Å), enquanto que uma ligação axial é curta (1.71 Å) e a outra é longa (2.11 Å). Ou seja, o ETS-10 contém cadeias O-Ti-O-Ti em que as distâncias Ti-O alternam entre curtas e longas. Os ângulos de ligação médios Ti-O-Ti e Ti-O-Si são cerca de 165° e 130°, respectivamente. Este tipo de ambiente distorcido do titânio encontra paralelo em certos materiais, de grande interesse tecnológico, com actividade óptica não linear, como o $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ (KTP) [20, 21]. Estes resultados estão em desacordo com os obtidos por R. J. Davis et al., que obtiveram para os comprimentos de ligação Ti-O valores idênticos de 2.00 ± 0.01 Å [13].

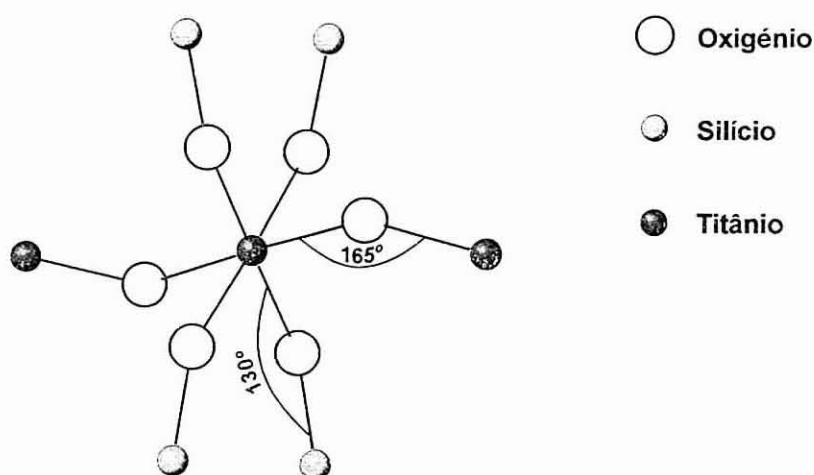


Figura IV.17: Estrutura das unidades TiO_6 no ETS-10.

Tabela IV.3: Parâmetros estruturais do ETS-10, obtidos a partir da análise dos dados de EXAFS [14]

Par atômico	Número de coordenação	Distância interatômica (Å)	Factor de Debye-Waller $\sigma^2(\text{\AA}^2)$
Ti-O	1	1.71	0.006
Ti-O	4	2.02	0.007
Ti-O	1	2.11	0.006
Ti-Si	4	3.31	0.009
Ti-Ti	2	3.76	0.010
Ti-Na	1	3.07	0.009

3.4.2. Localização dos catiões

M. E Grillo et al. utilizaram técnicas de simulação molecular para determinar a localização e distribuição dos catiões extra rede na estrutura do ETS-10 [18]. Estes autores combinaram procedimentos de Monte Carlo com cálculos de energia de rede para simular os locais dos catiões extra rede no ETS-10, a partir do modelo da rede proposto por nós [6-9], tendo concluído que existem quatro locais na estrutura do ETS-10, tanto para os catiões sódio como para os catiões potássio. A estabilidade relativa destes locais depende dos seus ambientes de

rede e do tipo de cátions que neles residem. Os sítios catiónicos encontram-se distribuídos ao longo das cadeias de titânio (ver Figura IV.18):

- Os locais I e II situam-se perto do silício apical de cada anel de cinco lados [ambiente de silício Si (4Si,0Ti)];
- O local III está adjacente ao anel de 12 lados;
- O local IV encontra-se adjacente às cadeias ortogonais de Ti-O-Ti-O, ou seja, nos anéis de 7 lados.

Os cátions extra rede encontram-se igualmente distribuídos pelos quatro locais cristalográficos.

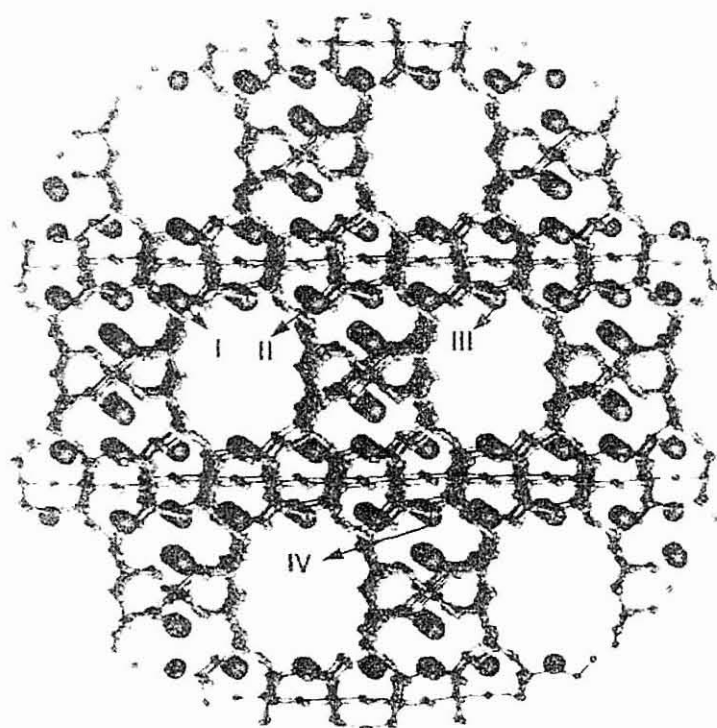


Figura IV.18: Localização dos cátions na estrutura do ETS-10 [18].

Como se pode observar na Figura IV.18, os canais formados pelos anéis de 12 lados encontram-se praticamente libertos de cátions, o que está de acordo com os resultados obtidos por X. Yang et al. através de espectroscopia de RMN de ^{129}Xe [16]. Para além disso, X. Yang et al. concluíram que as dimensões dos anéis de 12 lados sofriam uma contracção quando o ETS-10 era permutado com H^+ [15,16].

M. E. Grillo et al. fizeram uma inspecção qualitativa dos locais dos cátions na estrutura proposta e concluíram que pelo menos dois tipos distintos de ambientes

de sódio deveriam ser discerníveis através de espectroscopia de RMN de ^{23}Na [18]: os ambientes locais dos sítios localizados perto dos silícios apicais dos anéis de cinco lados (locais I e II), e os ambientes dos locais III e IV, localizados nas posições opostas ao silícios apicais. Isto está de acordo com o que nós observamos normalmente em espectros de RMN de ^{23}Na quando aplicamos a técnica MAS. No entanto, com o desenvolvimento, muito recente, de técnicas de espectroscopia de RMN bidimensionais multi-quanta aplicadas a núcleos quadrupolares [22], como é o caso do ^{23}Na ($I = 3/2$) já é possível observar os quatro diferentes locais de sódio, como se pode ver na Figura IV.19. Este resultado confirma, assim, os estudos teóricos de M. E. Grillo et al. [18].

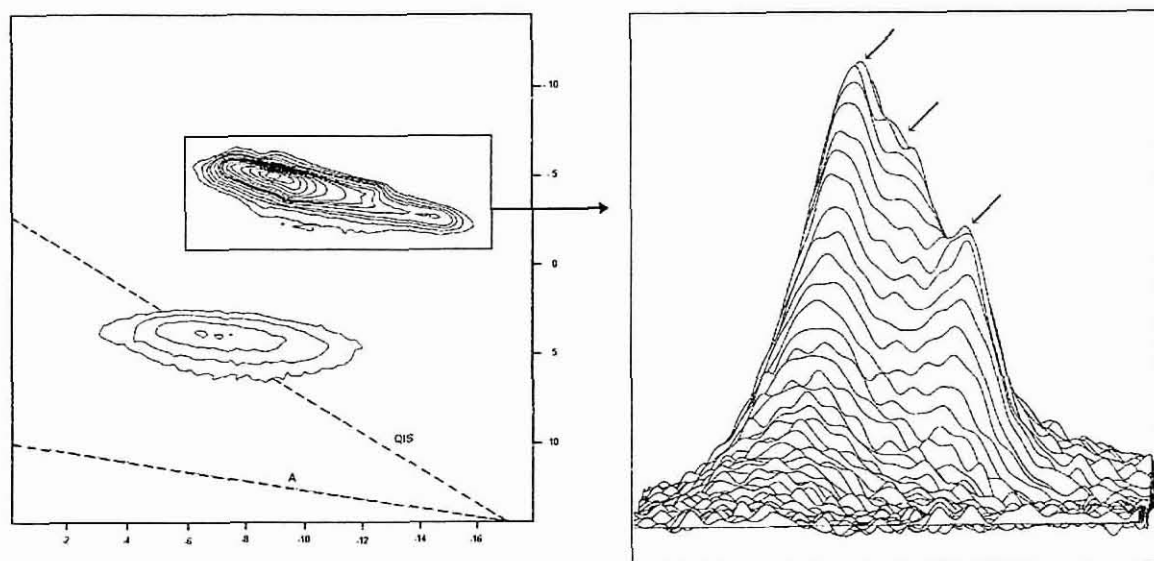


Figura IV.19: Espectro de RMN bidimensional multi-quanta de ^{23}Na para uma amostra de ETS-10 sintetizada só com cátions Na^+ .

4. Conclusões

O ETS-10 é um titanossilicato microporoso, de composição química $(\text{Na}, \text{K})_2[\text{TiSi}_5\text{O}_{13}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, constituído por uma rede tridimensional criada a partir de unidades tetraédricas SiO_4 e octaédricas TiO_6 , que se interligam através dos oxigénios dos vértices. Esta rede define um sistema de canais tridimensional, que são delimitados por anéis elípticos de doze lados ($\approx 5 \times 8 \text{ \AA}$), constituídos só por tetraedros SiO_4 . Para além deste tipo de anéis, existem anéis de 3 (2 SiO_4 e 1 TiO_6), 5 (5 SiO_4) e 7 lados (6 SiO_4 e um TiO_6).

Cada octaedro TiO_6 está ligado a 4 tetraedros SiO_4 e a dois octaedros TiO_6 . Os octaedros TiO_6 formam cadeias infinitas do tipo Ti-O-Ti-O- , em que as distâncias Ti-O alternam entre curtas (1.71 \AA) e longas (2.11 \AA). Os silícios encontram-se divididos em dois tipos de ambientes, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ e $\text{Si}(4\text{Ti}, 0\text{Ti})$, na proporção de 4:1, formando cadeias infinitas de anéis de cinco lados, em que os anéis adjacentes apontam de uma forma alternada ora para "cima" ora para "baixo". Cada cadeia $[\text{Ti-O}]_\infty$ está ladeada por duas cadeias de anéis de cinco lados, formando assim uma espécie de coluna. Estas estão ligadas umas às outras através dos silícios $\text{Si}(4\text{Ti}, 0\text{Ti})$, de uma forma ortogonal. A estrutura do ETS-10 pode ser vista como sendo construída a partir do empacotamento destas colunas.

O ETS-10 é caracterizado pela existência de desordem e defeitos na sua estrutura. A desordem e os defeitos podem ser explicados através de diferentes sequências de empacotamento de uma unidade de titanossilicato $[\text{Si}_{40}\text{Ti}_8\text{O}_{108}]^{16-}$. Este empacotamento é efectuado através de uma operação de escorregamento de $\pm 1/4\mathbf{a}$ e $\pm 1/4\mathbf{b}$, dando origem a diversos polimorfos (em função da sequência de empacotamento), um dos quais é quiral (polimorfo A, com uma simetria $P4_1$ ou $P4_3$, com $a = b = 14.850 \text{ \AA}$, $c = 27.076 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Os catiões Na^+ e K^+ encontram-se distribuídos em 4 tipos de locais cristalograficamente diferentes. Estes locais catiónicos distribuem-se ao longo das cadeias de titânio e, desta forma, os canais formados pelos anéis de 12 lados

encontram-se praticamente libertos de catiões. Há a referir que foi possível confirmar a existência de 4 locais para o Na^+ através de técnicas de espectroscopia de RMN bidimensionais multi-quanta aplicadas ^{23}Na .

Para finalizar, há a comentar que a estrutura obtida para o ETS-10 é muito parecida com a do zeólito β , que, tal como o ETS-10, possui um sistema tridimensional de canais com janelas de 12 lados, existindo também desordem na sua estrutura. Um dos seus polimorfos também é quiral.

5. Bibliografia

- [1] S. M. Kuznicki, *US Patent* 4 853 202 (1989).
- [2] S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst & M. Mansour, in "Synthesis of Microporous Material, Vol. I - Molecular Sieves", eds. Mario. L. Occelli & Harry Robson, Van Nostrand Reinhold, p 426 (1992)
- [3] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr & E. J. Rosinsky, *US Patent* 3 308 069 (1967).
- [4] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier & C. B. de Gruyter, *Proc. R. Lond. A*, **420**, 375 (1988).
- [5] Ch. Baerlocher, A. Hepp & W. M. Meier, "DLS-76: A program for the simulation of crystal structures by geometric refinement", Institute of Crystallography and Petrography, ETH, Zurich (1978).
- [6] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Nature*, **367**, 347 (1994).
- [7] T. Ohsuna, O. Terasaki, D. Watanabe M. W. Anderson & S. Lidin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 413 (1994).
- [8] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Philos. Mag. B*, **71**, 5, 813 (1995).
- [9] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. McKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **98**, 258-259 (1995).
- [10] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, "Catálise Heterogénea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
- [11] A. Philippou, M. W. Anderson, *Zeolites*, **16**, 98 (1996).
- [12] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr & M. W. Anderson, *Chem. Mater.*, **5**, 452 (1993).
- [13] R. J. Davis, Z. Liu, J. E. Tabora & W. S. Wieland, *Catal. Lett.*, **34**, 101-113 (1995).
- [14] G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wright & J. Rocha, *J. Phys. Chem.*, **100**, 449-452 (1996).
- [15] X. Yang & P. W. Blosser, *Zeolites*, **17**, 237-243 (1996).
- [16] X. Yang & R. E. Truitt, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3713-3718 (1996).
- [17] A. J. M. de Man & J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5025-5034 (1996).
- [18] M. E. Grillo & J. Carrazza, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12261-12264 (1996).
- [19] B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova & L. Konstantinov, *Zeolites*, **16**, 1, 22-24 (1996).
- [20] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, T. E. Gier, *Chem. Mater.*, **1**, 492 (1989).
- [21] J. D. Bierlein, H. J. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 622 (1989).
- [22] A. Madek, J. S. Harwood & L. Frydman, *J. Am. Che. Soc.*, **117**, 12779 (1995).

Capítulo V

Síntese e Caracterização de Titanossilicatos AM-n

AM-1, AM-2, AM-3, AM-4

Índice do Capítulo V

1. INTRODUÇÃO	185
2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-1	187
2.1 Síntese hidrotérmica do AM-1	187
2.2 Caracterização do AM-1	188
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-2	197
3.1 Síntese hidrotérmica do AM-2	197
3.2 Caracterização do AM-2	197
4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-3	207
4.1 Síntese hidrotérmica do AM-3	207
4.2 Caracterização do AM-3	207
5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AM-4	218
5.1 Síntese hidrotérmica do AM-4	218
5.2 Caracterização do AM-4	219
5.3 Resolução da estrutura	223
5.4 Descrição da estrutura	226
6. CONCLUSÕES	229
7. BIBLIOGRAFIA	230

1. Introdução

Durante o trabalho de síntese do ETS-10, apresentado no Capítulo III, observou-se que, por vezes, conjuntamente com este, coprecipitavam outros materiais, uns conhecidos, outros desconhecidos. Entre os primeiros encontram-se o quartzo e o ETS-4 [1-5]. As fases desconhecidas foram denominadas AM-n [6] (**A**veiro **M**anchester, n =1, 2, 3, 4, ordem cronológica de detecção das fases) em homenagem à Universidade de Aveiro e ao UMIST (University of Manchester Institute of Science and Technology), locais da realização deste trabalho. De forma a poder identificar e caracterizar estas fases foi desenvolvido um trabalho de síntese para a sua obtenção numa forma pura. Este objectivo foi plenamente alcançado e os resultados desse trabalho de síntese são apresentados neste capítulo, bem como a caracterização estrutural destas fases.

De um modo geral, as sínteses hidrotérmicas foram realizadas da seguinte forma: primeiro preparou-se uma solução alcalina com a fonte de silício e de cationes à qual se adicionou, lentamente e com agitação, a fonte de titânio. Após cinco a dez minutos de agitação, de forma a que esta mistura reaccional ficasse homogénea, foi efectuada a medição do pH. Para tal uma parte de mistura foi diluída em 100 partes de água (em peso), deixada equilibrar durante cinco minutos, medindo-se em seguida o pH (os valores de pH referidos neste capítulo foram medidos desta forma salvo referência em contrário). De seguida, o gel foi posto num copo de *teflon*, coberto com a respectiva tampa, colocado num autoclave e levado à estufa. A cristalização foi efectuada entre 150 e 230°C, sobre pressão autogerada. No fim da síntese o autoclave foi arrefecido até à temperatura ambiente num banho de água ou gelo e o material obtido (pó branco com um líquido sobrenadante) foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 90°C durante pelo menos 12 horas. Antes de serem utilizados, os copos de teflon foram lavados com ácido fluorídrico a 30% de forma a evitar a contaminação da síntese com sementes estranhas ao processo.

Os reagentes utilizados para efectuar as sínteses são apresentados na Tabela V.1.

Tabela V.1: Reagentes utilizados para a realização das sínteses

Nome	Composição e grau de pureza	Companhia
TiCl_3	1.9M em solução aquosa de HCl 2.0M	Aldrich
anatase (TiO_2)	99% p/p	Merck
Solução de silicato de sódio	8% p/p Na_2O ; 27% p/p SiO_2 , 65% p/p água	BDH
sílica precipitada (SiO_2)	pró análise	BDH
Metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	pró análise	Sigma
NaOH	pró análise	EKA Nobel
KOH	pró análise	Merck
NaCl	99.5% p/p	Panreac
KCl	99% p/p	Panreac
KF	98% p/p	Aldrich
NaF	99% p/p	Aldrich

Todas as fases foram caracterizadas por análises químicas (ICP AES), difracção de raios-X de pós, espectroscopia de RMN do estado sólido, microscopia electrónica (SEM, e no caso do AM-4 HREM), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

2. Síntese e caracterização do AM-1

2.1 Síntese hidrotérmica do AM-1

A síntese hidrotérmica do AM-1 foi realizada em diferentes condições, embora não se tenha efectuado um estudo exaustivo para determinar os parâmetros óptimos de síntese. As condições em que ela foi efectuada com sucesso foram as seguintes:

- Temperatura: entre 150 e 230 °C;
- Fonte de silício: solução de silicato de sódio, metassilicato de sódio, sílica precipitada;
- Fonte de titânio: solução ácida de TiCl_3 , solução ácida de TiCl_4 , anatase (com esta fonte é imprescindível a presença de fluoretos para a sua obtenção);
- pH: entre 9.9 e 10.5;
- Razão Si/Ti: entre 4 e 7.3 (com o aumento da razão Si/Ti acontece a coprecipitação de quartzo);
- Tempo de síntese: entre 1 e 7 dias.

Uma síntese típica de AM-1 é efectuada da seguinte forma: a 10.05 g de solução de silicato de sódio são adicionados 8.0 g de água destilada e 1.62 g de hidróxido de sódio. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, 7.01 g de solução aquosa de cloreto de titânio (III), formando-se um gel. O pH resultante é de 10.1. A cristalização é efectuada a 230 °C durante 4 dias. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 3.1 Na_2O : TiO_2 : 4.2 SiO_2 : 101 H_2O .

2.2 Caracterização do AM-1

A composição do AM-1, determinada por ICP AES, é de $\text{Na}_2[\text{TiSi}_4\text{O}_{11}]$, o que indica que se está perante um titanossilicato de sódio.

Na Figura V.1 é apresentado o seu difractograma de DRX. Uma pesquisa na base de dados JCPDS não permitiu identificar nenhum material com um difractograma análogo, tendo-se concluído que se estava na presença de uma nova fase. A indexação das reflexões com o programa TREOR90 [7] indicou uma célula unitária tetragonal com $a = 7.363 \text{ \AA}$ e $c = 10.695 \text{ \AA}$, de volume igual a 579.8 \AA^3 , em que todas as reflexões foram indexadas. A figura de mérito $M(20)$ [8] obtida para esta indexação foi de 58, valor este que dá uma boa garantia de se estar na presença da solução correcta (quando $M(20)$ é inferior a 10 deve-se, em princípio, desprezar a solução bem como quando existe mais do que uma reflexão não indexada). Na Tabela V.2 é apresentada a indexação das reflexões do difractograma de DRX do AM-1.

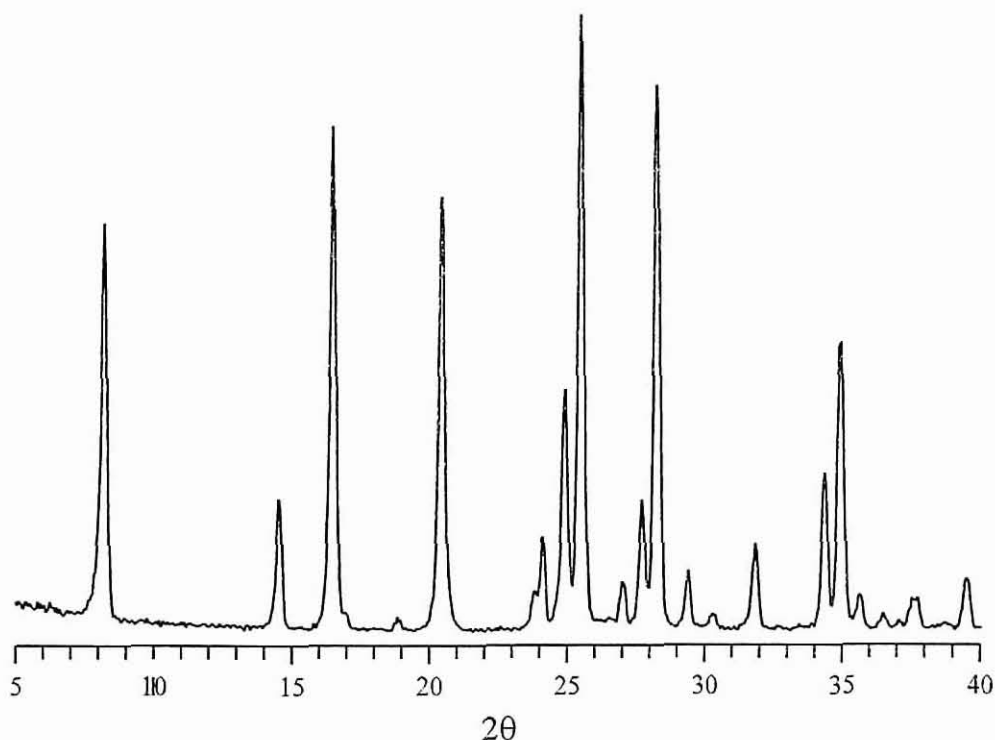


Figura V.1: Difractograma de DRX do AM-1.

Tabela V.2: Indexação das reflexões do difractograma de DRX do AM-1;
 $a = b = 7.363 \text{ \AA}$, $c = 10.695 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

h	k	l	2θ observado	2θ calculado	$2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}}$	d (Å) observado
0	0	1	8.28	8.26	0.02	10.67
1	0	1	14.60	14.59	0.01	6.05
0	0	2	16.58	16.57	0.02	5.33
1	1	0	17.04	17.02	0.03	5.18
1	1	1	18.96	18.94	0.02	4.66
1	0	2	20.51	20.51	0.00	4.30
1	1	2	23.82	23.83	-0.01	3.71
2	0	0	24.16	24.16	0.01	3.65
0	0	3	24.96	24.96	0.00	3.54
2	0	1	25.57	25.57	0.00	3.45
2	1	0	27.07	27.06	0.01	3.26
1	0	3	27.78	27.78	0.00	3.18
2	1	1	28.33	28.34	0.00	3.12
2	0	2	29.43	29.43	0.00	3.00
1	1	3	30.35	30.36	-0.01	2.91
2	1	2	31.89	31.89	0.00	2.77
0	0	4	33.52	33.49	0.03	2.63
2	2	0	34.41	34.42	-0.01	2.57
2	0	3	35.00	35.01	-0.01	2.52
1	0	4	35.69	35.70	-0.01	2.47
2	1	3	37.11	37.14	-0.03	2.38
3	0	1	37.55	37.57	-0.02	2.35
1	1	4	37.79	37.80	0.00	2.34
3	1	1	39.54	39.58	-0.04	2.23

Na Figura V.2 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si . Observa-se somente a presença de um sinal a -107.6 ppm, com largura a meia altura de 61 Hz. Este espectro indica-nos que o AM-1 só possui um ambiente de silício, do tipo Si(3Si, 1Ti). O espectro de RMN de ^{29}Si efectuado pela técnica de polarização cruzada (não apresentado) deu um resultado semelhante ao anterior, efectuado com a técnica MAS. O facto de ter-se obtido um espectro por polarização cruzada indica a presença de átomos de hidrogénio perto dos átomos de silício. Estes átomos poderão ser provenientes de moléculas de água muito próximas do silício, de grupos Si-OH ou de grupos Ti-OH.

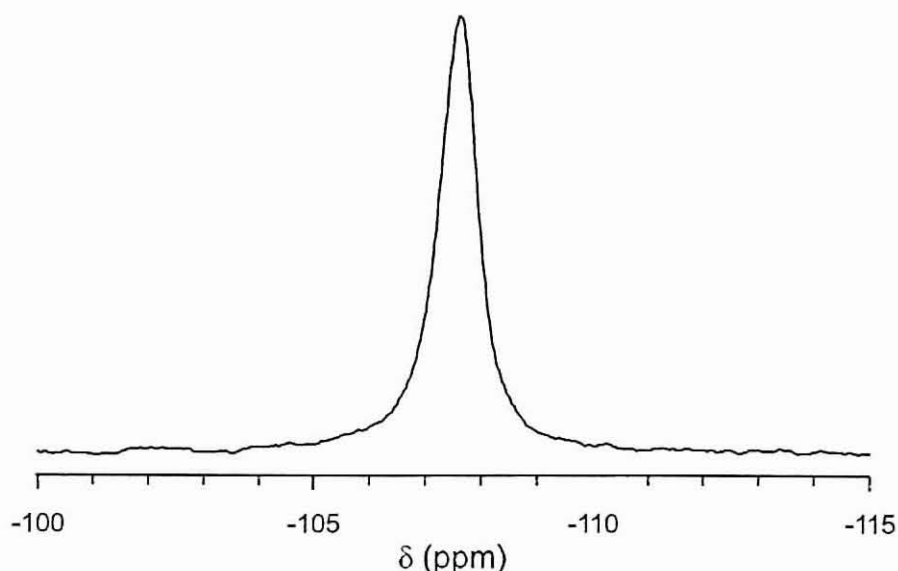


Figura V.2: Espectro de RMN de ^{29}Si do AM-1.

Na Figura V.3 é apresentada a transição central ($m = \pm 1/2 \leftrightarrow m = \pm 1/2$) do espectro de RMN de ^{23}Na . Observa-se um padrão característico de interação quadrupolar de segunda ordem. A sua simulação (não apresentada) dá um desvio químico isotrópico de 3.8 ppm, um parâmetro de assimetria de 0.1 e uma constante de acoplamento quadrupolar de 1.4 MHz. Este espectro e a sua simulação indica-nos que o AM-1 possui só um ambiente de sódio.

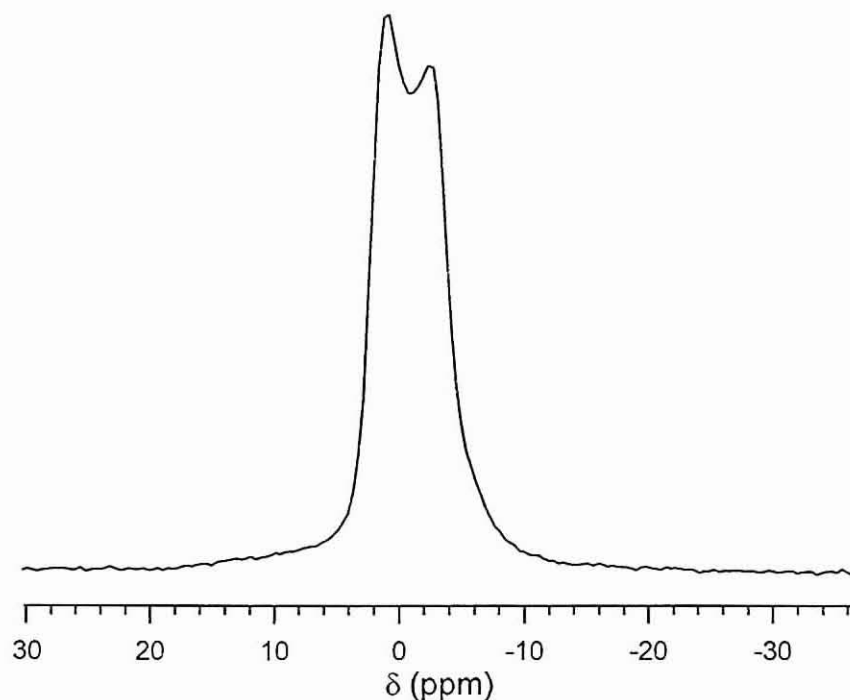


Figura V.3: Espectro de RMN de ^{23}Na do AM-1.

A morfologia dos cristais do AM-1, determinada por SEM, é do tipo folhas quadrangulares, ver Figura V.4. As suas dimensões variam entre 20 e 150 μm , em função das condições de síntese. Para uma dada síntese existe uma dispersão elevada de dimensões dos cristais.



Figura V.4: Fotografia de SEM do AM-1.

Na Figura V.5 são apresentadas as análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varrimento do AM-1 efectuadas ao ar, com uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A análise termogravimétrica foi efectuada a uma amostra tal como sintetizada e a outra re-hidratada (depois de desidratada a 550 $^{\circ}\text{C}$), verificando-se que a desidratação é praticamente reversível (entre a primeira e a segunda desidratação observa-se uma certa diferença na perda de água até aos 160 $^{\circ}\text{C}$, sendo a partir desta temperatura igual) e que a perda total de água é cerca de 8.3 %, o que significa aproximadamente duas moléculas de água por cada unidade $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$. As perdas de água ocorrem, principalmente, em duas zonas bem definidas e de uma forma abrupta, uma centrada a 140 $^{\circ}\text{C}$ de 2.0 % e outra a 220 $^{\circ}\text{C}$ de 5.1 %. A DSC apresenta dois picos endotérmicos intensos centrados a 140 e 220 $^{\circ}\text{C}$, correspondentes às perdas de água anteriores, e um pequeno pico endotérmico a 170 $^{\circ}\text{C}$ correspondente, também, à perda de água. Verificou-se que a estabilidade térmica do AM-1 é superior a 600 $^{\circ}\text{C}$.

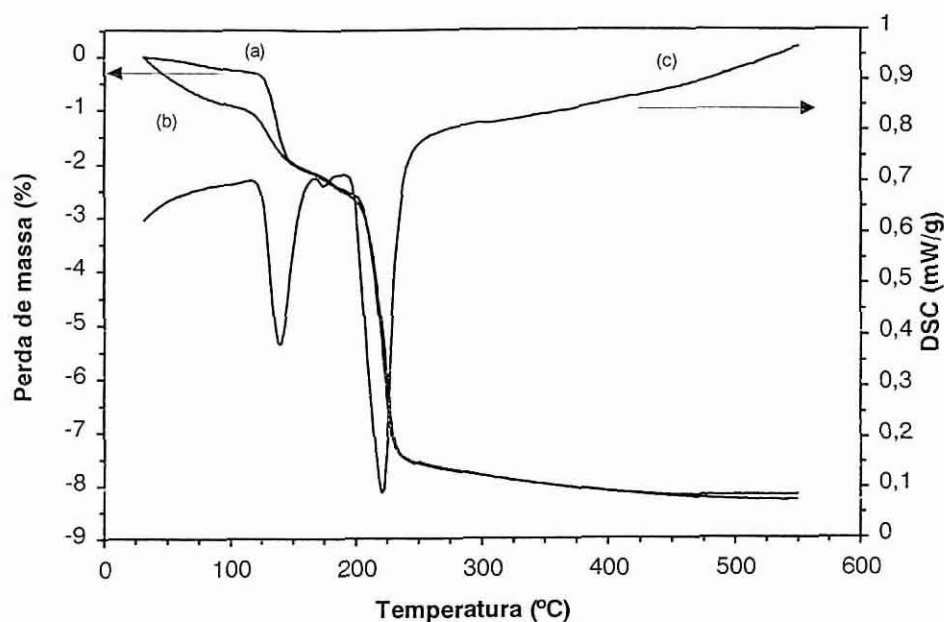


Figura V.5: (a) TGA do AM-1 tal como sintetizado; (b) TGA da amostra re-hidratada (depois de desidratada a 550 °C); (c) DSC da amostra tal como sintetizada.

Na Figura V.6 é apresentada a isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-1. Esta isotérmica é do tipo I [9], sendo o máximo de adsorção de 0.115 g_{H₂O}/g_{AM-1}. Tentou-se a adsorção de azoto e de metano, tendo-se verificado que o AM-1 praticamente não adsorveu nenhum desses compostos.

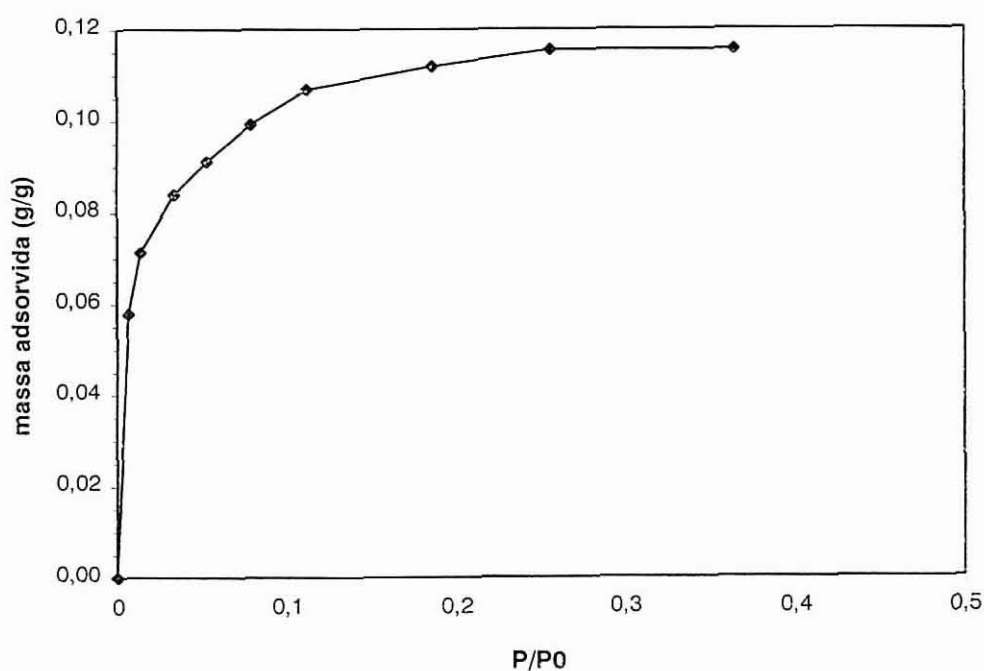


Figura V.6: Isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-1.

Em 1996, Roberts et al. publicaram um artigo na *Nature* [10] em que é descrito um novo titanossilicato de sódio de composição química ideal $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e que denominaram JDF-L1 (Jilin-Davy-Faraday, layered solid nº 1). A sua estrutura é do tipo lamelar (rede bidimensional), e o número de coordenação do titânio é 5. Este número de coordenação do Ti é invulgar em óxidos, ocorrendo, também, no mineral *fresnoite* ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) [11].

Depois de simular o seu padrão de difracção de raios-X de pós com o programa Powder Cell [12] a partir das coordenadas atómicas (Tabela V.3) e da célula unitária referidas nesse artigo (grupo espacial $P4_2,2$ (nº 90), $a = b = 7.3673$, $c = 10.6998$ Å) e o comparar com o do AM-1, por nós publicado em 1995 [13], verificou-se que eram muito semelhantes (Figura V.7). A composição química do JDF-L1 ($\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a por nós determinada para o AM-1 ($\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bem como as dimensões das células unitárias respectivas, são também semelhantes. O número de silícios e de sódios cristalograficamente não equivalentes no JDF-L1, um para cada caso (Tabela V.3), está de acordo com os resultados de espectroscopia de RMN de ^{29}Si e de ^{23}Na obtidos para o AM-1. Conclui-se que o JDF-L1 e o AM-1 são o mesmo material .

Tabela V.3: Parâmetros estruturais do JDF-L1 [10].
 $P4_2,2$ (nº 90), $a = b = 7.3673$, $c = 10.6998$ Å.

Átomo	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	Ocupação
Ti	0.5000	0.0000	0.7778	0.66(3)	2
Si	0.2405	0.6808	0.6445	0.60(2)	8
O (1)	0.2514	0.4655	0.6740	0.89(6)	8
O (2)	0.3808	0.7714	0.7384	1.23(6)	8
O (3)	0.5000	0.0000	0.9373	0.8(1)	2
O (4)	0.2166	0.2166	0.5000	2.2(1)	4
Na	0.5000	0.5000	0.8329	1.82(6)	4
$\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	0.3495	0.3495	0.0000	1.6(1)	4

B_{iso} - factor de temperatura isotrópica

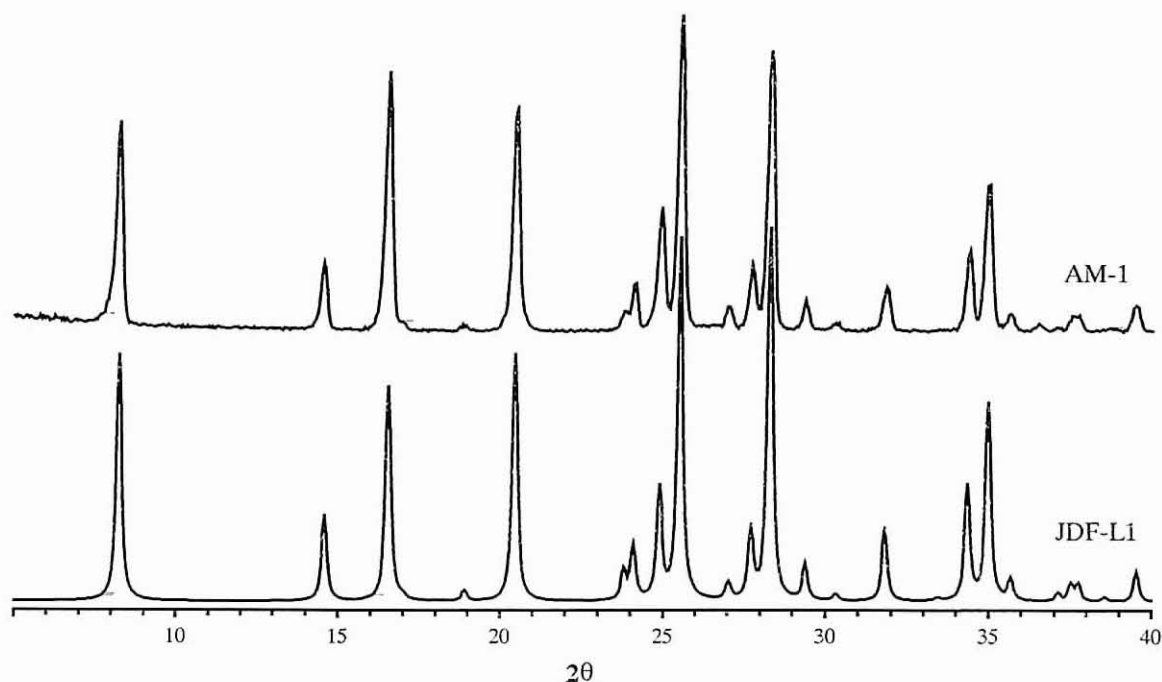
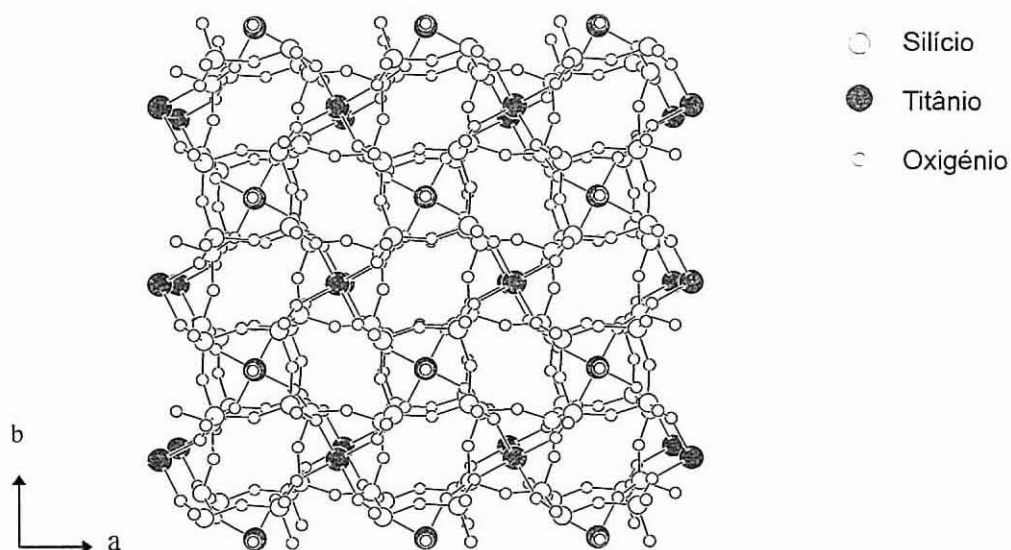


Figura V.7: Comparação dos difractogramas de DRX do AM-1 e do JDF-L1 (simulado).

A síntese do JDF-L1 também foi efectuada em condições hidrotérmicas mas de uma forma mais complicada (com utilização de peróxido de hidrogénio e de amónia), com reagentes mais caros, como o tetrabutylortotitanato, e utilizando um agente estruturante, o brometo de tetrabutylamónio. A fonte de silício utilizada foi a sílica. A síntese foi efectuada em 10 dias a 180 °C [10].

A sua estrutura lamelar é constituída por tetraedros de SiO_4 e pirâmides de base quadrada de TiO_5 . Cada vértice da base desta pirâmide é compartilhado com um tetraedro de SiO_4 [$\text{TiO} \cdot \text{O}_4(\text{SiO}_3)$] de maneira a formar uma folha contínua. Na Figura V.8 são apresentadas vistas em perspectiva da estrutura do AM-1/JDF-L1. Em (a) a perspectiva segundo a direcção [001] e em (b) a perspectiva segundo a direcção [010]. A projecção segundo a direcção [100] não é mostrada porque é idêntica à da direcção [010]. Cada camada é formada a partir de uma unidade tipo caixa (ver Figura V.9), constituída por 2 átomos de titânio e oito de silício. Só existem ligações Si-O-Si e Si-O-Ti, não existindo ligações Ti-O-Ti como no caso do ETS-10. O titânio possui quatro ligações Ti-O longas (1.945 Å) e uma ligação dupla Ti=O curta (1.63 Å), ligação esta que aponta alternadamente ora para uma zona interlamelar ora para outra. É nestas zonas interlamelares que se encontram os catiões Na^+ e as moléculas de água. Os catiões sódio estão hexacoordenados com quatro oxigénios da rede e com duas moléculas de água.

(a)



(b)

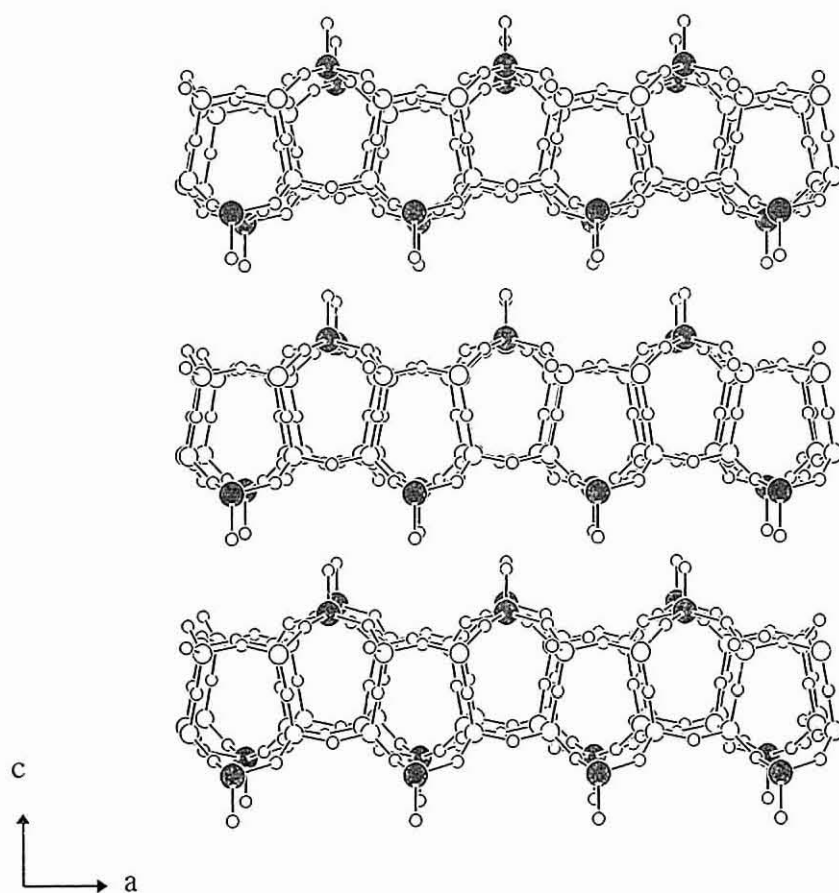


Figura V.8: Estrutura do AM-1 (JDF-L1). (a) Perspectiva segundo a direcção $[001]$; (b) Perspectiva segundo a direcção $[010]$. As moléculas de água e os cations Na^+ não foram representados para uma melhor visualização da estrutura.

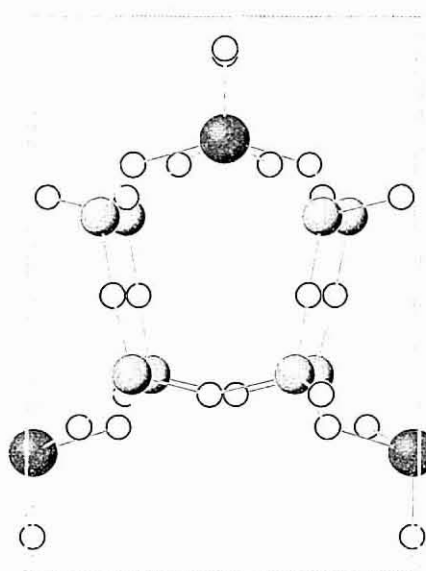


Figura V.9: Célula unitária do AM-1/JDF-L1, projecção segundo a direcção [010]. Os círculos a cinzento escuro, cinzento claro e branco representam os átomos de titânio, silício e oxigénio. As moléculas de água e os catiões Na^+ não estão representados.

3. Síntese e caracterização do AM-2

3.1 Síntese hidrotérmica do AM-2

A síntese hidrotérmica do AM-2 foi realizada em diferentes condições, embora não se tenha efectuado um estudo exaustivo para determinar os parâmetros óptimos de síntese. As condições em que ela foi efectuada com sucesso foram as seguintes:

- Temperatura: entre 150 e 230 °C;
- Fonte de silício: solução de silicato de sódio e sílica precipitada;
- Fonte de titânio: solução ácida de TiCl_3 e anatase;
- pH: 10.7 e 11.6;
- Razão Si/Ti: entre 4 e 6.0;
- Tempo de síntese: entre 1 e 7 dias.

Uma síntese típica de AM-2 é efectuada da seguinte forma: uma solução alcalina é preparada a partir de 4.16 g de sílica precipitada, 9.90 g de hidróxido de potássio, 2.74 g de cloreto de potássio e 29.4 g de água destilada. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, 11.42 g de solução aquosa de cloreto de titânio (III), formando-se um gel. O pH resultante é 11. A cristalização é efectuada a 230 °C durante 4 dias. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 6.1 K_2O : 1.0 TiO_2 : 4.0 SiO_2 : 120 H_2O .

3.2 Caracterização do AM-2

A composição do AM-2, determinada por ICP, é de $\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9]$, o que indica que se está na presença de um titanossilicato de potássio.

Na Figura V.10 é apresentado o seu difractograma de DRX. Verificou-se que era muito semelhante ao do mineral *umbite* (ficha do JCPDS nº 35-709). A *umbite* é um zirconossilicato de potássio muito raro que se encontra no maciço alcalino de Khibiny, na península de Kola, Rússia, de fórmula ideal $K_2[ZrSi_3O_9] \cdot H_2O$ [14], em que uma parte substancial do zircónio pode ser substituída pelo titânio [$K_2(Zr_{0.8}Ti_{0.2})Si_3O_9$]. Uma forma deste mineral em que o titânio tenha substituído todo o zircónio não é conhecida. O grupo espacial é o ortorrômbico $P2_12_12_1$ (nº 19), de célula unitária $a=10.207$, $b=13.241$, $c=7.174$ Å, e de volume igual a 969 Å³. As coordenadas atômicas são apresentadas na Tabela V.4.

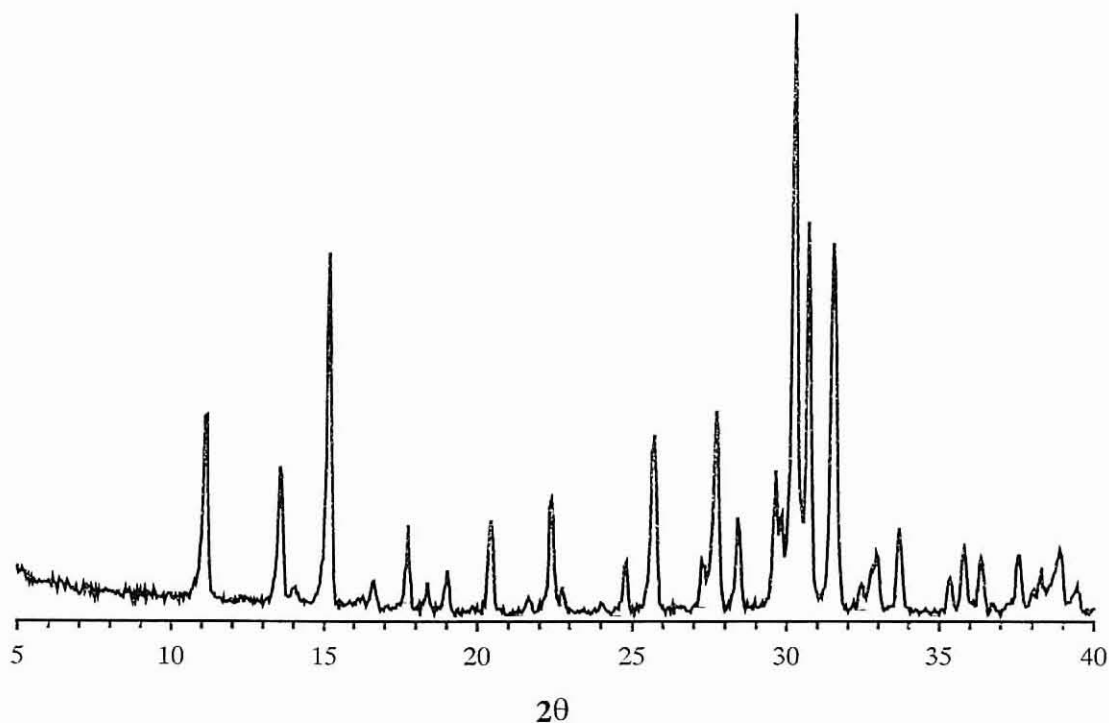


Figura V.10: Difractograma de DRX do AM-2.

De forma a provar que os padrões de DRX de AM-2 e de *umbite* eram idênticos foi necessário determinar a sua célula unitária. Como o *umbite* é constituído por zircónio e o AM-2 por titânio, e as ligações Zr-O são, geralmente, maiores do que as ligações Ti-O, deve-se observar uma ligeira contracção da célula unitária do AM-2 em relação à do *umbite*. Indexaram-se as reflexões do AM-2 com o programa TREOR90 [7] e optimizaram-se os parâmetros da célula unitária utilizando o programa LAPOD [15]. A figura de mérito $M(20)$ obtida foi 22

e uma célula ortorrômbica com $a=9.935$, $b=12.977$, $c=7.146$ Å, a que corresponde um volume de 921 Å³. Logo, houve uma diminuição de 5% do volume da célula unitária do umbite, o que comprova a hipótese efectuada. A indexação das reflexões do AM-2 é apresentada na Tabela V.5.

Tabela V.4: Parâmetros estruturais do Umbite [14].
 $P2_12_12_1$ (nº 19), $a=10.207$, $b=13.241$, $c=7.174$ Å.

Átomo	x	y	z
Zr (Ti)	0.0500	0.7097	0.2600
Si (1)	0.1760	0.3277	0.5048
Si (2)	0.1376	0.3331	0.9180
Si (3)	0.0328	0.4519	0.2304
O (1)	0.1682	0.6884	0.0417
O (2)	0.9857	0.5638	0.2694
O (3)	0.2086	0.6870	0.4339
O (4)	0.1132	0.2302	0.4086
O (5)	0.0572	0.2410	0.9996
O (6)	0.0792	0.8662	0.2446
O (7)	0.0999	0.3549	0.7001
O (8)	0.1559	0.4265	0.3729
O (9)	0.0949	0.4381	0.0184
K (1)	0.0727	0.5780	0.7123
K (2)	0.2093	0.8653	0.6496
O _{H2O}	0.1814	0.0645	0.6278

Na Figura V.11 comparam-se os difractogramas de DRX do AM-2 e do umbite (simulado com o programa Powder Cell [12] a partir da célula unitária calculada para o AM-2 e substituindo o zircónio por titânio). Observa-se que os difractogramas são praticamente iguais o que indica que a estrutura do AM-2 é idêntica à do umbite.

Tabela V.5: Indexação das reflexões do difractograma de DRX do AM-2.
 $a=9.935$, $b=12.977$, $c=7.146$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

h	k	l	2 θ observado	2 θ calculado	2 $\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}}$	d (Å) observado
1	1	0	11.19	11.21	-0.02	7.89
0	2	0	13.63	13.64	-0.01	6.48
0	1	1	14.11	14.14	-0.03	6.26
1	0	1	15.24	15.26	-0.02	5.79
1	2	0	16.29	16.30	-0.01	5.42
1	1	1	16.72	16.73	-0.01	5.28
2	0	0	17.84	17.84	0.00	4.95
0	2	1	18.45	18.45	0.00	4.79
2	1	0	19.12	19.12	0.00	4.62
1	2	1	20.52	20.52	0.00	4.30
2	0	1	21.77	21.77	0.00	4.06
1	3	0	22.42	22.40	0.02	3.94
2	1	1	22.85	22.84	0.01	3.86
0	3	1	24.05	24.03	0.02	3.67
0	0	2	24.89	24.90	-0.01	3.55
2	2	1	25.76	25.78	-0.02	3.43
1	0	2	26.49	26.49	0.00	3.33
1	1	2	27.42	27.38	0.04	3.22
3	1	0	27.82	27.78	0.04	3.17
0	2	2	28.51	28.50	0.01	3.10
3	0	1	29.73	29.71	0.02	2.97
1	2	2	29.92	29.91	0.01	2.95
0	4	1	30.28	30.23	0.05	2.92
2	0	2	30.83	30.80	0.03	2.86
1	4	1	31.61	31.57	0.04	2.79
0	3	2	32.50	32.48	0.02	2.72
2	4	0	32.95	32.95	0.00	2.68
1	3	2	33.77	33.74	0.03	2.61
2	4	1	35.39	35.32	0.07	2.49
1	5	0	35.79	35.73	0.06	2.47
4	0	0	36.12	36.13	-0.01	2.44
3	3	1	36.44	36.38	0.06	2.42
2	3	2	37.36	37.30	0.06	2.36
0	0	3	37.76	37.74	0.02	2.34
1	4	2	38.55	38.53	0.02	2.29
4	1	1	38.98	38.98	0.00	2.26
1	1	3	39.55	39.49	0.06	2.23

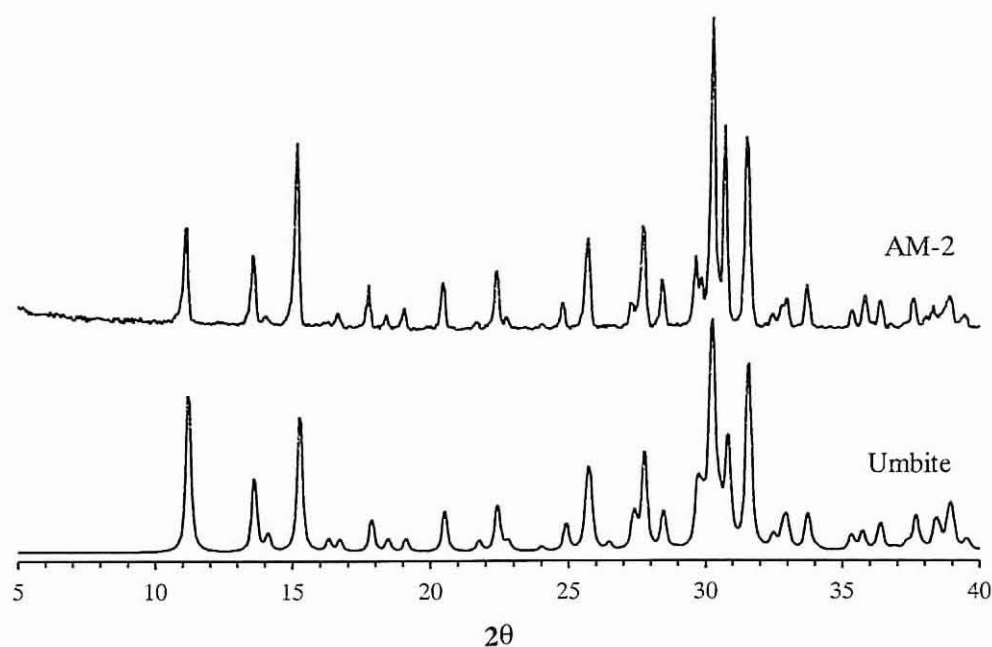


Figura V.11: Comparação dos difractogramas de DRX do AM-2 e do umbite (simulado).

Na Figura V.12 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si . Observa-se uma ressonância a -87.3 ppm e dois picos sobrepostos a cerca de -86.2 e -85.9 ppm; as larguras a meia altura são de 50.0, 39.3 e 43.0 Hz, respectivamente. A razão entre as suas intensidades (áreas) é de, aproximadamente, 1:1:1. Isto implica que o AM-2 possui três ambiente de silício, o que está de acordo com o número de silícios cristalograficamente não equivalentes na estrutura do umbite, três (ver Tabela V.4), o que confirma a identificação do AM-2 com o umbite.

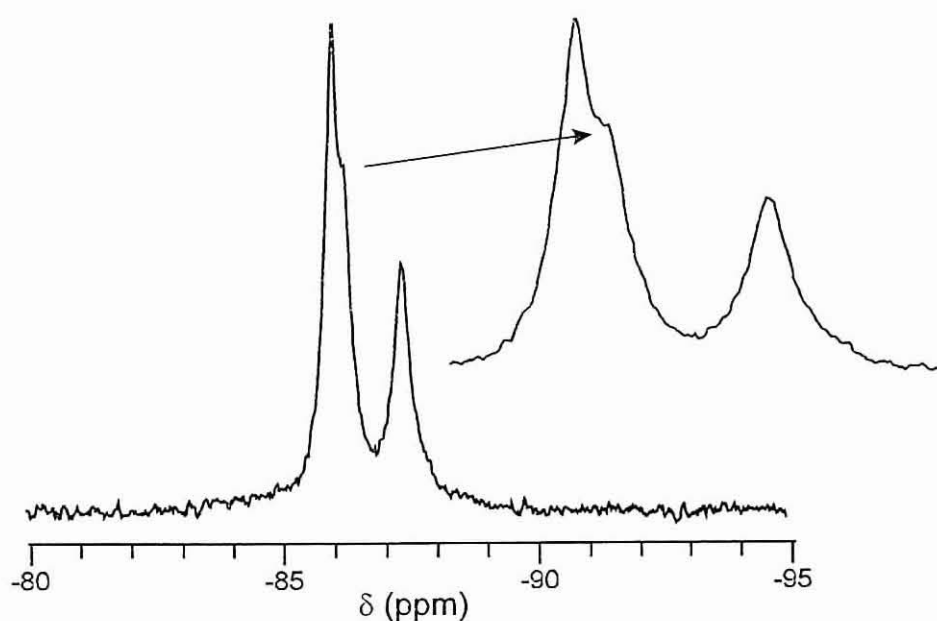


Figura V.12: Espectro de RMN de ^{29}Si do AM-2.

A estrutura do AM-2, idêntica à do umbite, é constituída por uma rede tridimensional formada a partir de tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 , sendo a razão entre o número de tetraedros e de octaedros igual a três. Cada oxigénio dos vértices dos octaedros TiO_6 é compartilhado pelos tetraedros SiO_4 , o que implica que não existem ligações Ti-O-Ti , mas só Ti-O-Si . Por sua vez, cada tetraedro SiO_4 está ligado, através dos oxigénios dos vértices, a dois octaedros TiO_6 e a dois outros tetraedros SiO_4 (ver Figura V.13). As ligações Si-O-Si-O formam uma cadeia infinita, segundo a direcção $[100]$, com uma unidade periódica $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ formada por três tetraedros. Assim, esta cadeia infinita pode ser descrita por $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$.

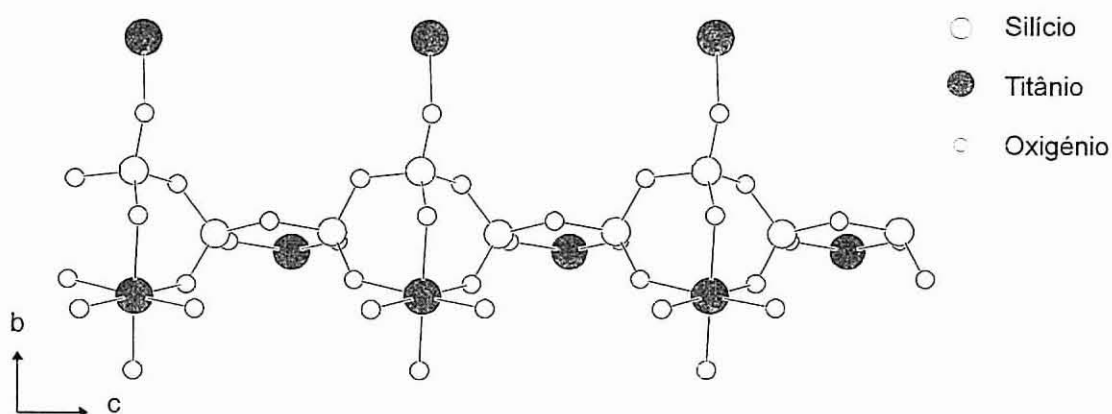


Figura V.13: Cadeia infinita $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ segundo a direcção $[100]$ na estrutura do AM-2. Apresenta-se também a sua ligação aos titânio.

As moléculas de água e os catiões K^+ estão localizados nos espaços livres definidos pela rede 3D (ver Figura V.14). As moléculas de águas encontram-se nos canais maiores (definidos por janelas de oito lados), assim como os catiões potássio K (2). Os outros catiões potássio K(1) encontram-se nos canais menores (definidos por janelas de seis lados), bloqueando-os completamente (ver Figura V.14 a).

Observando a Figura V.14, verifica-se que esta é uma fase densa, em que a rede 3D define um sistema de canais de 8 lados segundo a direcção $[001]$. De forma a determinar as dimensões das janelas que definem estes canais, considerou-se um raio de 1.35 \AA para cada oxigénio da rede [16]. As dimensões assim obtidas para estas janelas, mais ou menos elípticas, são $5.5 \times 2.7 \text{ \AA}$ (ver Figura V.15).

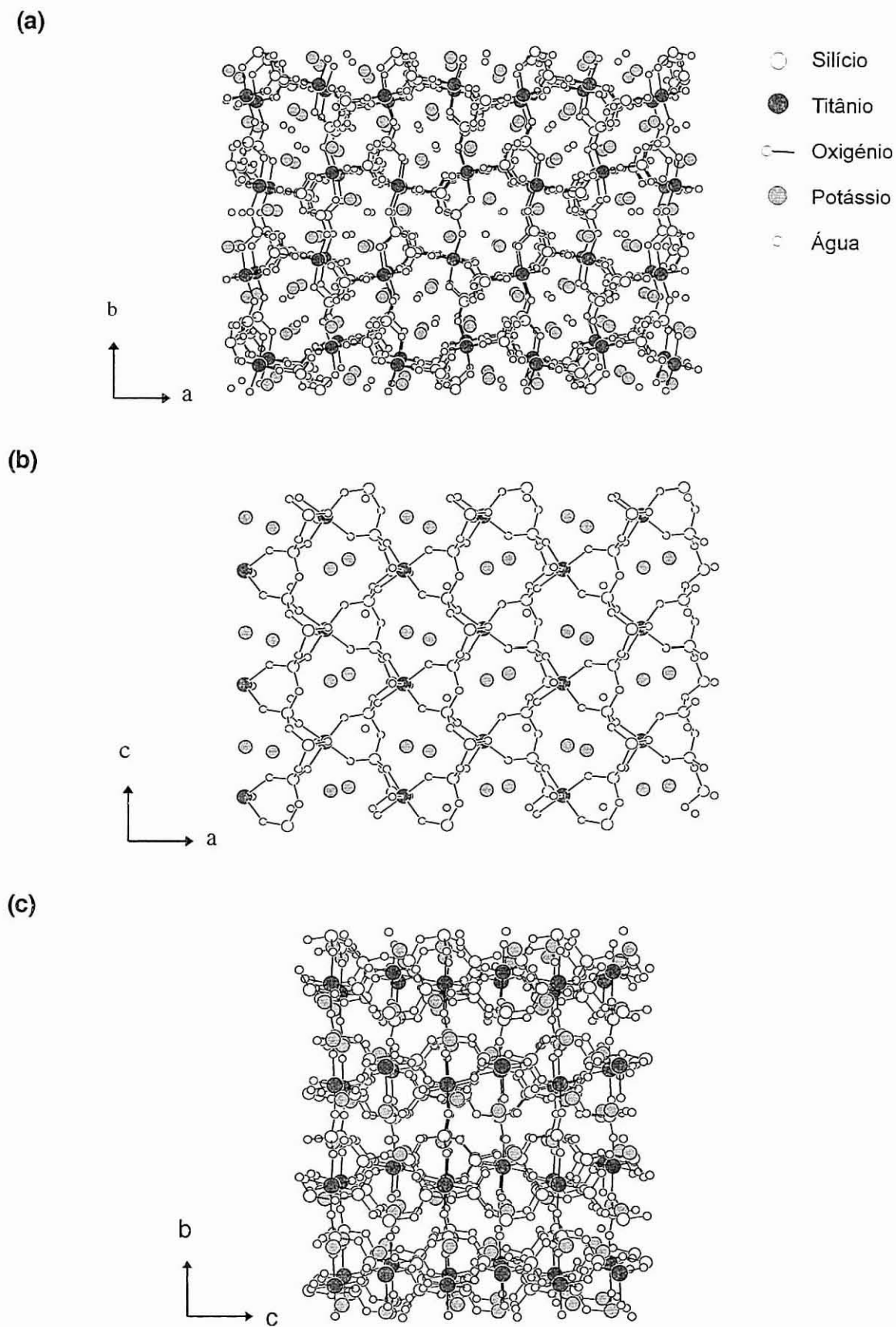


Figura V.14: Estrutura do AM-2 (umbite). (a) Perspectiva segundo a direcção [001]; (b) Perspectiva segundo a direcção [010], (c) Perspectiva segundo a direcção [100].

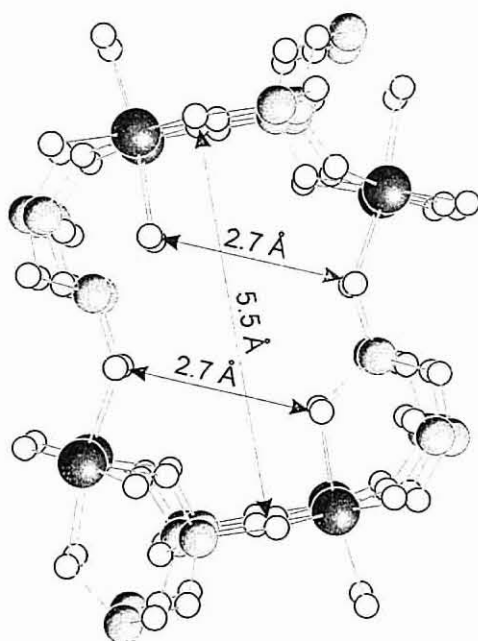


Figura V.15: Dimensões dos poros de oito lados no AM-2.

A morfologia dos cristais do AM-2, determinada por SEM, é do tipo paralelogramas, com base em forma de um losango (ver Figura V.16). As suas dimensões são de cerca 10 μm .

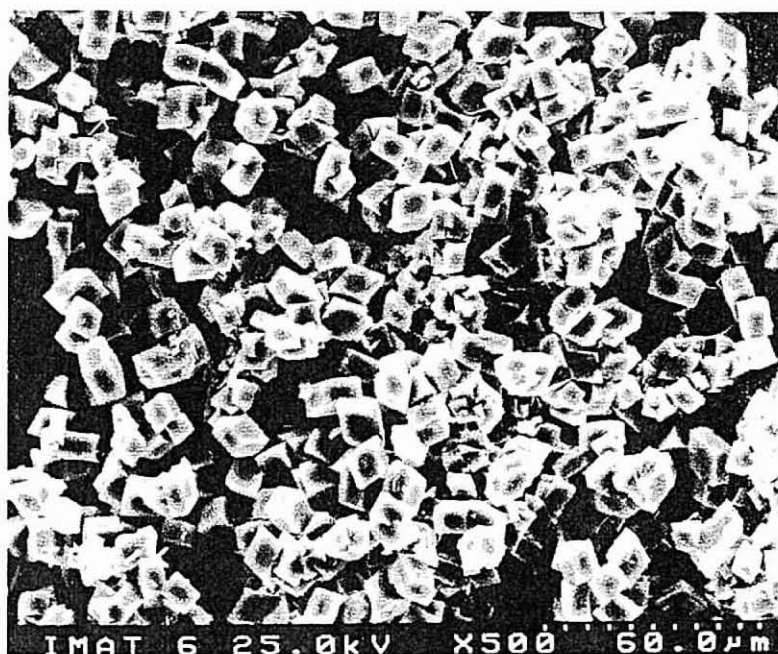


Figura V.16: Fotografia de SEM do AM-2.

Na Figura V.17 são apresentadas as análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varrimento do AM-2, efectuadas ao ar com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A análise por TGA foi efectuada a uma amostra tal como sintetizada e a outra re-hidratada (depois de desidratada a 550 °C), verificando-se que a desidratação é praticamente reversível. A perda total de água é cerca de 5%, o que significa aproximadamente uma molécula de água por cada unidade $K_2TiSi_3O_9$. As perdas de água ocorrem, principalmente, entre 200°C e 330 °C. Na DSC observa-se uma banda larga e endotérmica entre 170 e 300 °C e, depois, um pico endotérmico estreito entre 300 e 330 °C. Comparando estes resultados com os da TGA pode-se afirmar que tanto a banda como o pico correspondem a perdas de água. Provavelmente a banda larga corresponde a moléculas de água mais ou menos livres, enquanto que o pico deve corresponder a moléculas de água fortemente coordenadas aos cátions K^+ . Verificou-se que a estabilidade térmica do AM-2 é superior a 600 °C.

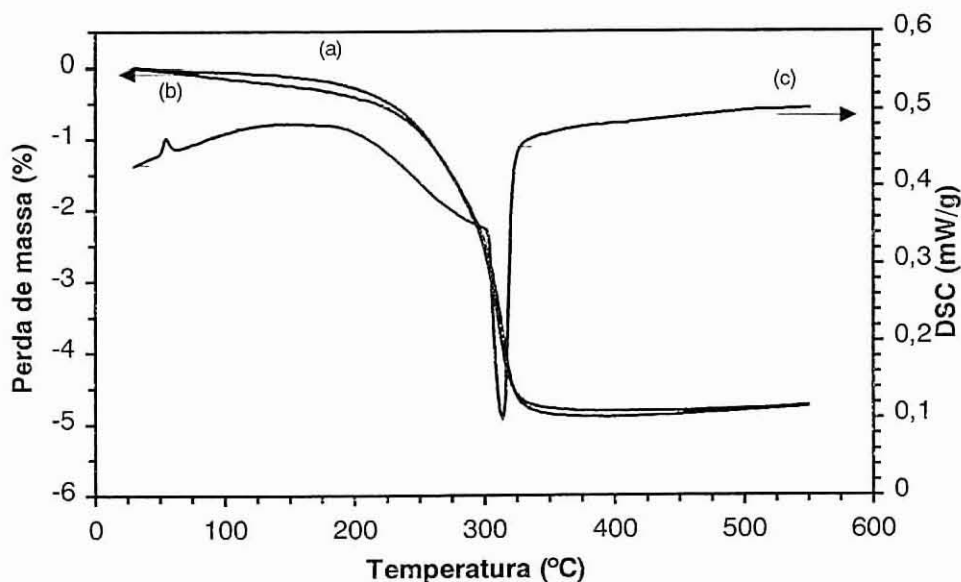


Figura V.17: (a) TGA do AM-2 tal como sintetizado; (b) TGA da amostra re-hidratada (depois de desidratada a 550 °C); (c) DSC da amostra tal como sintetizada.

Na Figura V.18 é apresentada a isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-2. O máximo de adsorção é de 0.082 g_{H₂O}/g_{AM-2}. A sua forma algo estranha deve-se, provavelmente, a não se ter esperado tempo suficiente para o estabelecimento do equilíbrio na determinação de cada ponto. Tentou-se a adsorção de azoto e de metano, tendo-se verificado que o AM-2 praticamente

não adsorveu nenhuma destas moléculas, o que significa que os cátions potássio bloqueiam completamente o sistema de canais de oito lados.

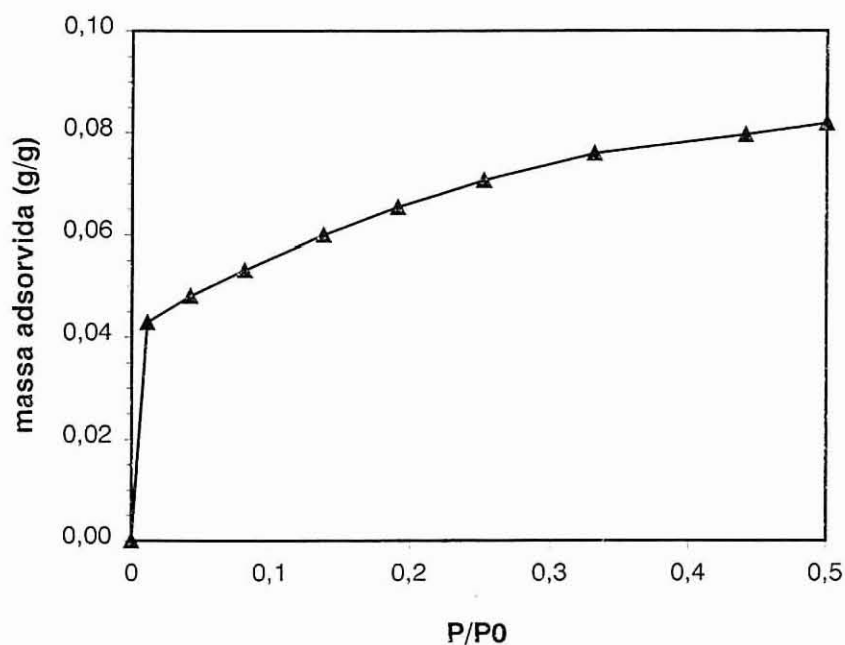


Figura V.18: Isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-2.

4. Síntese e caracterização do AM-3

4.1 Síntese hidrotérmica do AM-3

A síntese hidrotérmica do AM-3 foi realizada em diferentes condições, embora não se tenha efectuado um estudo exaustivo para determinar os parâmetros óptimos de síntese. As condições em que ela foi efectuada com sucesso foram as seguintes:

- Temperatura: 230 °C;
- Fonte de silício: solução de silicato de sódio e sílica precipitada;
- Fonte de titânio: solução ácida de TiCl_3 e anatase;
- pH: 10.4 e 10.8;
- Razão Si/Ti: entre 5 e 6;
- Tempo de síntese: entre 3 e 20 dias.

Uma síntese típica de AM-3 é efectuada da seguinte forma: uma solução alcalina é preparada a partir de 12.30 g solução de silicato de sódio, 2.45 g de hidróxido de sódio, 0.96 g de cloreto de sódio, 1.0 g cloreto de potássio e 5.5 g de água destilada. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, 10.60 g de solução aquosa de cloreto de titânio (III), formando-se um gel. O pH resultante é 10.7. A cristalização é efectuada a 230 °C durante 17 dias. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 5.3 Na_2O : 0.7 K_2O : 1.0 TiO_2 : 5.3 SiO_2 : 116 H_2O . Quando se utilizam tempos de síntese menores, conjuntamente com o AM-3 coprecipitam outras fases como o AM-1, ETS-10 e ETS-4. Quando se adicionam sementes de AM-3 ao gel inicial, o tempo de cristalização diminui. Por exemplo, ao fim de 4 dias de síntese o AM-3 é a fase predominante, contaminada apenas com uma pequena quantidade de ETS-10.

4.2 Caracterização do AM-3

A composição do AM-3, determinada por ICP, é de $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$, o que indica que se está na presença de um titanossilicato de sódio.

Na Figura V.19 é apresentado o difractograma de DRX do AM-3. Verificou-se que era idêntico ao do mineral *penkvilksite* (ficha do JCPDS nº 26-1386). A *penkvilksite* (do Saami, dialecto finlandês, 'penk', encaracolado, e 'vilkis', branco) é um titanossilicato de sódio raro, descoberto em 1974 no veio pegmatítico de Yubileynaya, no maciço alcalino de Lovozero, na península de Kola, Rússia, de fórmula ideal $\text{Na}_4[\text{TiSi}_4\text{O}_{11}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [17]. Neste mineral ocorre uma substituição parcial do Ti, Si e Na por Zr, Al e Ca, respectivamente [17]. Algum tempo depois, o *penkvilksite* foi descoberto no Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canadá, e em Khibina, na península de Kola, Rússia [18]. Conhecem-se duas formas polimórficas, a ortorrômbica, *penkvilksite 2O*, e a monoclinica, *penkvilksite 1M* [18]. Estes polimorfos foram descritos como dois dos quatro polimorfos possíveis com grau de ordem máximo na família de estruturas OD formadas por duas camadas [18]. O grupo espacial do *penkvilksite 2O* é o ortorrômbico *Pbcn* (nº 60), de célula $a=8.7492$, $b=7.4020$, $c=16.3721$ Å, e de volume igual a 1060.3 Å³. A *penkvilksite 1M* é monoclinica *P2₁/c* (nº 14), de célula $a=8.956$, $b=8.727$, $c=7.387$ Å, $\beta=112.74^\circ$, e de volume igual a 532.5 Å³. As coordenadas atômicas para a *penkvilksite 2O* são apresentadas na Tabela V.6.

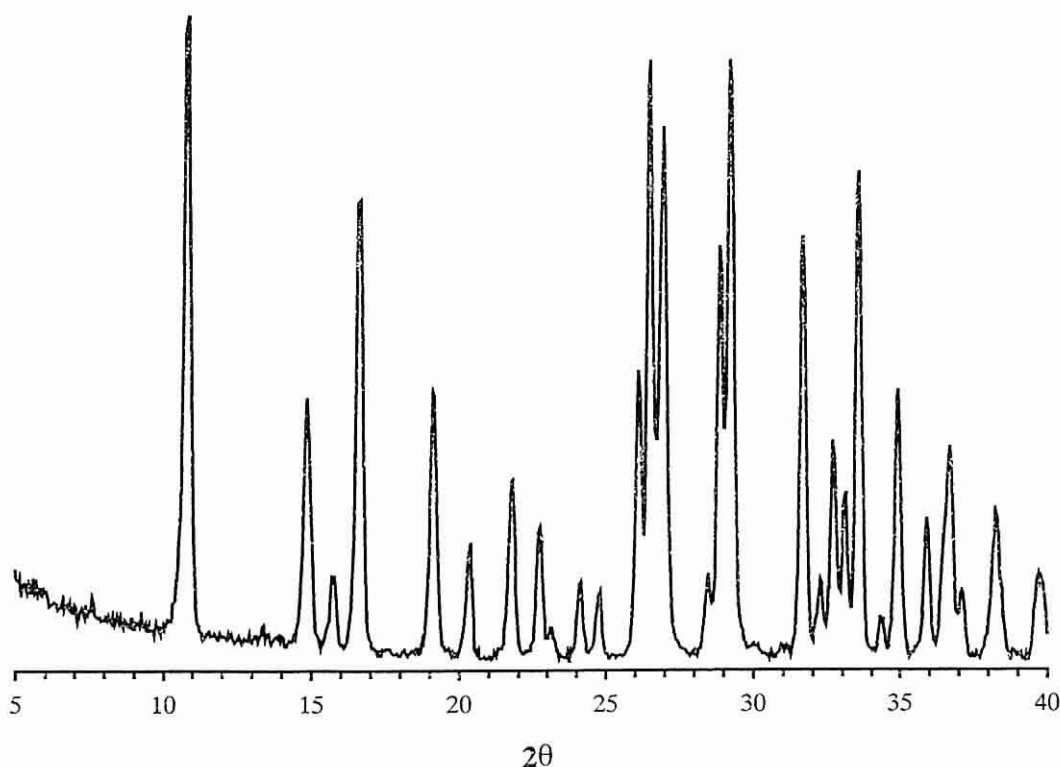


Figura V.19: Difractograma de DRX do AM-3.

De forma a provar que os padrões de DRX do AM-3 e do penkvilksite eram idênticos foi necessário determinar a sua célula unitária. Como no penkvilksite existe uma substituição parcial de Ti por Zr, e as ligações Zr-O são, geralmente, maiores do que as ligações Ti-O, deve-se observar uma ligeira contracção da célula unitária do AM-3 em relação à do penkvilksite. Esta determinação também era necessária para decidir a qual dos dois polimorfos correspondia o AM-3. Para isso, efectuamos a indexação das reflexões do AM-3 com o programa TREOR90 [7] e optimizaram-se os parâmetros da célula unitária utilizando o programa LAPOD [15]. A figura de mérito $M(20)$ obtida foi 18 e uma célula ortorrômbica com $a= 8.737$, $b= 7.388$ e $c= 16.331 \text{ \AA}$, a que corresponde um volume de 1010 \AA^3 . Assim, o AM-3 corresponde ao polimorfo penkvilksite 2O. Houve uma diminuição de 4.7% do volume da célula unitária do penkvilksite, o que comprova a hipótese efectuada. A indexação das reflexões do AM-3 é apresentada na Tabela V.7. Na Figura V.11 comparam-se os difractogramas de DRX do AM-3 e do penkvilksite 2O (simulado com o programa Powder Cell [12] a partir da célula unitária calculada para o AM-3). Observa-se que os difractogramas são praticamente iguais o que indica que a estrutura do AM-3 é idêntica à do penkvilksite 2O.

Tabela V.6: Parâmetros estruturais do Penkvilksite 2O [18];
Pbcn ($n^\circ 60$), $a=8.7492$, $b= 7.4020$, $c= 16.3721 \text{ \AA}$.

Átomo	x	y	z
Ti	0.5000	0.0000	0.0000
Si (1)	0.1613	0.1247	0.0825
Si (2)	0.4399	0.2603	0.1587
O (1)	0.2612	0.2006	0.1599
O (2)	0.0372	0.2895	0.0501
O (3)	0.2704	0.0633	0.0074
O (4)	0.0507	-0.0389	0.1182
O (5)	0.5394	0.1052	0.1115
O (6)	0.5000	0.2705	0.2500
Na	0.6811	0.6220	0.1023
O _{H₂O}	0.6844	-0.1648	0.1964
H (1)	0.5860	-0.1080	0.1730
H (2)	0.6500	-0.2320	0.2420

Tabela V.7: Indexação das reflexões do difractograma de DRX do AM-3;
 $a = 8.737$, $b = 7.388$, $c = 16.331$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

h	k	l	2θ observado	2θ calculado	$2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}}$	d (Å) observado
0	0	2	10.81	10.83	-0.02	8.17
1	0	2	14.82	14.84	-0.02	5.96
1	1	0	15.68	15.70	-0.02	5.63
1	1	1	16.59	16.61	-0.02	5.32
1	1	2	19.10	19.11	-0.01	4.62
2	0	0	20.29	20.31	-0.02	4.35
0	0	4	21.75	21.75	0.00	4.06
1	1	3	22.67	22.68	-0.01	3.89
2	0	2	23.06	23.07	-0.01	3.83
1	0	4	24.04	24.04	0.00	3.67
0	2	1	24.69	24.69	0.00	3.58
2	1	2	26.06	26.07	-0.01	3.39
0	2	2	26.46	26.46	0.00	3.34
1	1	4	26.93	26.93	0.00	3.28
2	1	3	28.83	28.83	0.00	3.06
0	2	3	29.19	29.19	0.00	3.02
2	0	4	29.99	29.93	0.06	2.94
1	1	5	31.62	31.63	-0.01	2.79
2	2	1	32.19	32.18	0.01	2.74
3	0	2	32.64	32.62	0.02	2.70
3	1	0	33.04	33.04	0.00	2.67
3	1	1	33.50	33.50	0.00	2.64
1	2	4	34.29	34.28	0.01	2.57
3	1	2	34.86	34.86	0.00	2.53
2	2	3	35.84	35.82	0.02	2.46
2	1	5	36.37	36.41	-0.04	2.43
1	1	6	36.64	36.63	0.01	2.41
3	1	3	37.04	37.03	0.01	2.38
1	2	5	38.18	38.16	0.02	2.31
1	3	2	39.55	39.56	-0.01	2.23
3	2	1	39.78	39.77	0.01	2.22

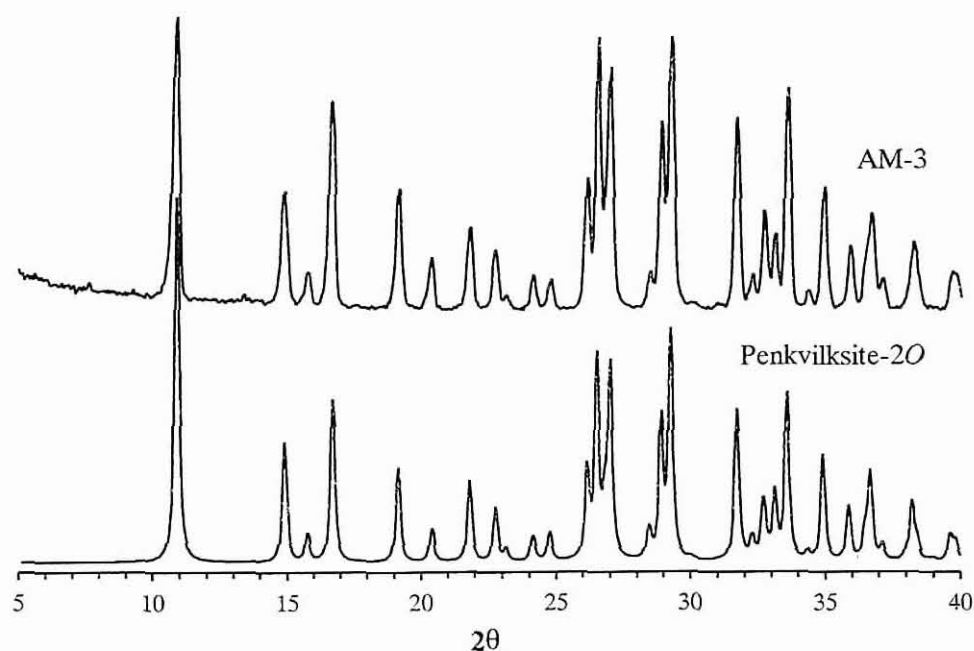


Figura V.20: Comparação dos difractogramas de DRX do AM-3 e do penkvilksite (simulado).

Na Figura V.21 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si . Observam-se duas ressonâncias a -95.7 ppm e a -100 ppm. A razão entre as suas intensidades é, aproximadamente, de 1:1. Isto implica que o AM-3 possui dois ambiente de silício, o que está de acordo com o número de silícios cristalograficamente não equivalentes, dois (ver Tabela V.6), na estrutura do penkvilksite, o que confirma a identificação do AM-3 com o penkvilksite 2O.

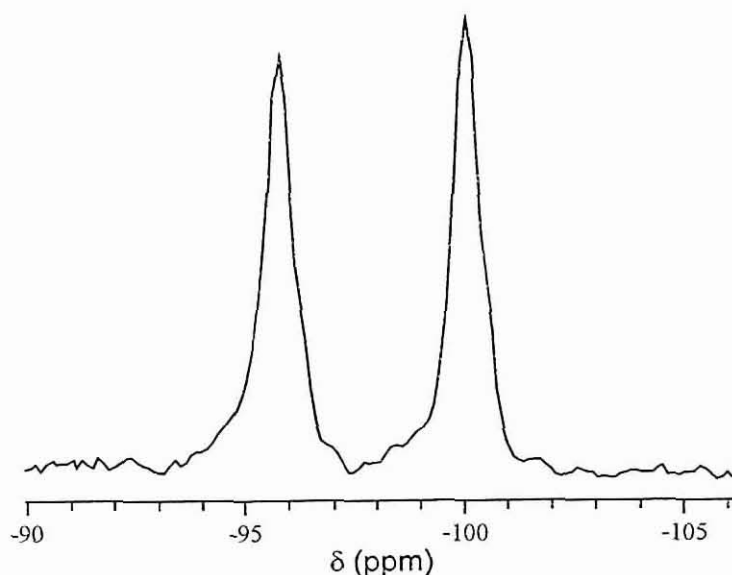


Figura V.21: Espectro de RMN de ^{29}Si do AM-3.

Nenhuma das amostras de AM-3 sintetizadas cristalizou com a estrutura do polimorfo 1M.

Embora os polimorfos 2O e 1M sejam caracterizados por diferentes grupos espaciais, eles têm os mesmos átomos, denominados de forma idêntica, na sua célula unitária. Diferem apenas no empacotamento das unidades secundárias de construção.

A estrutura do AM-3, idêntica à do penkvilksite-2O, é constituída por uma rede tridimensional formada a partir de tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 , sendo a razão entre o número de tetraedros e de octaedros igual a quatro. Cada oxigénio dos vértices dos octaedros TiO_6 é compartilhado pelos tetraedros SiO_4 , o que implica que não existem ligações Ti-O-Ti , mas só Ti-O-Si . Por sua vez, cada tetraedro SiO_4 está ligado, através dos oxigénios dos vértices, ou a dois octaedros TiO_6 e a dois outros tetraedros SiO_4 , no caso do Si (1), ou a um octaedro TiO_6 e a três outros tetraedros SiO_4 , no caso do Si (2).

As ligações Si-O-Si-O formam uma cadeia infinita em espiral segundo a direcção $[100]$, com uma unidade periódica constituída por seis tetraedros SiO_4 (ver Figura V.22). Os tetraedros de centro Si (2) são compartilhados entre espirais adjacentes, as quais se orientam no sentido dos ponteiros do relógio e no sentido inverso, de forma alternada. O empacotamento das espirais ao longo de $[010]$ dá origem a camadas formadas por tetraedros SiO_4 , paralelas a (001) . A ligação entre camadas vizinhas é efectuada pelos cationes Ti(IV) em coordenação octaédrica (ver Figura V.23 b).

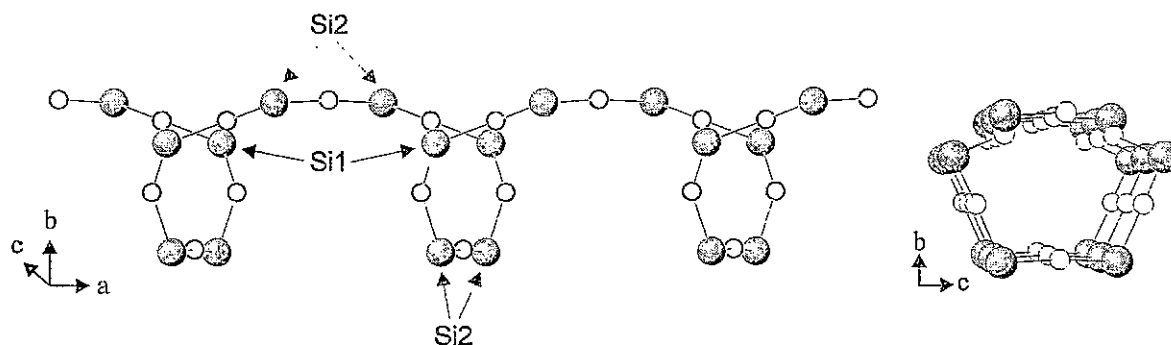
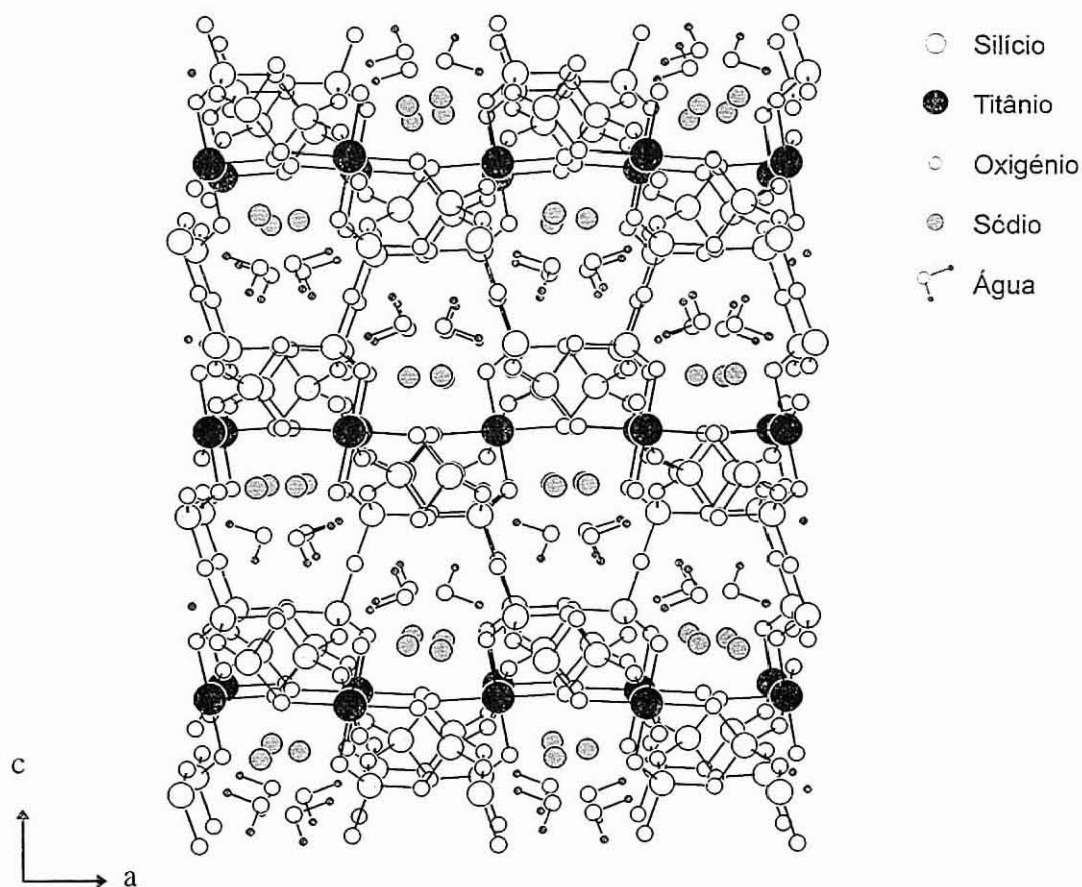


Figura V.22: Duas perspectivas das espirais no AM-3 formada pelos tetraedros SiO_4 segundo a direcção $[100]$. A unidade periódica é constituída por seis tetraedros SiO_4 .

(a)



(b)

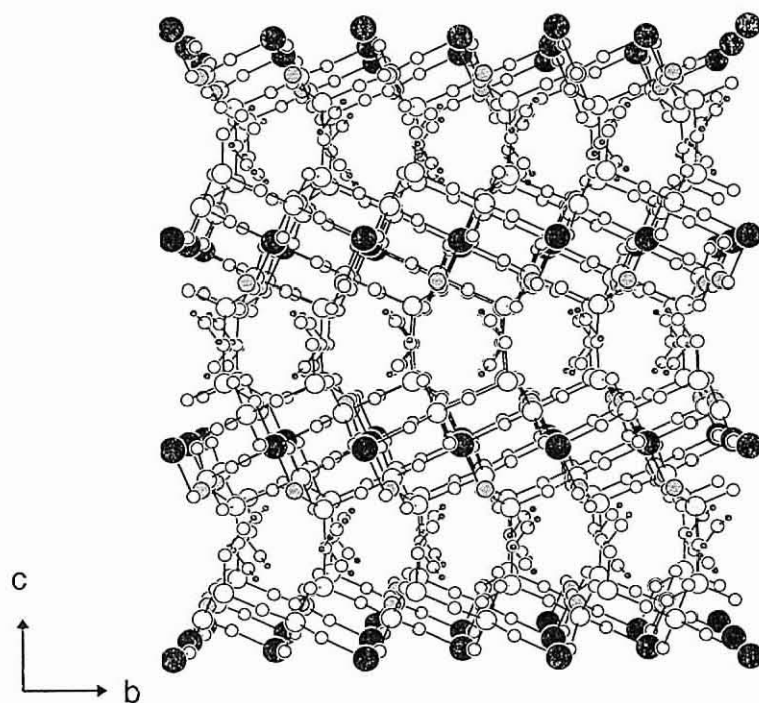


Figura V.23: Estrutura do AM-3 (penkvilksite-2O). (a) Perspectiva segundo a direcção [010]; (b) Perspectiva segundo a direcção [100].

Na Figura V.23 observa-se que os octaedros TiO_6 também formam camadas paralelas a (001), e que os cátions Na^+ se situam em ambos os lados destas camadas. Estes cátions estão coordenados por cinco átomos de oxigénio e duas moléculas de água.

Para além dos sistemas de canais apresentados na Figura V.23 (a) e (b) existem mais dois tipos de canais segundo as direcções $[110]$ e $[-110]$ (ver Figura V.24). Estes são os canais que possuem poros com dimensões maiores, como pode observar-se na Figura V.25. Todos os canais se entrecruzam. Para a determinação das dimensões das janelas que definem estes canais, considerou-se um raio de 1.35 \AA para cada oxigénio da rede [16].

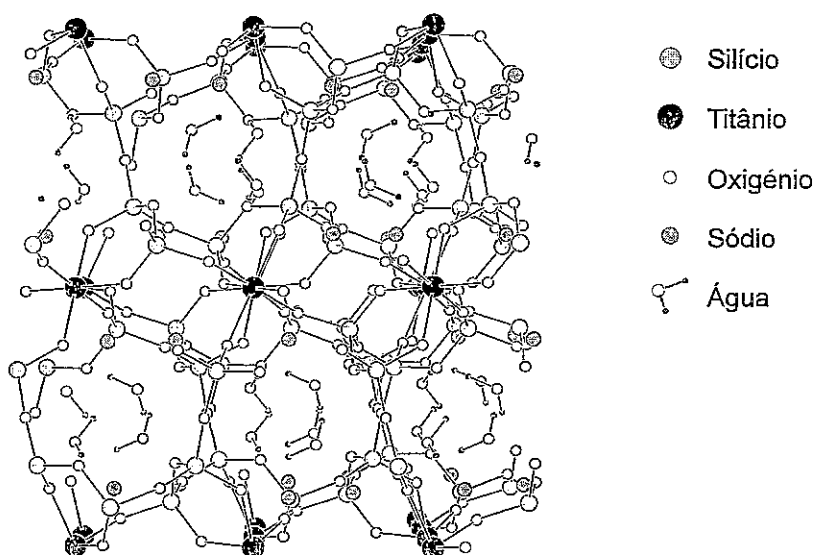


Figura V.24: Estrutura do AM-3 (penkvilksite-2O).
Perspectiva segundo a direcção $[110]$ (igual à de $[-110]$).

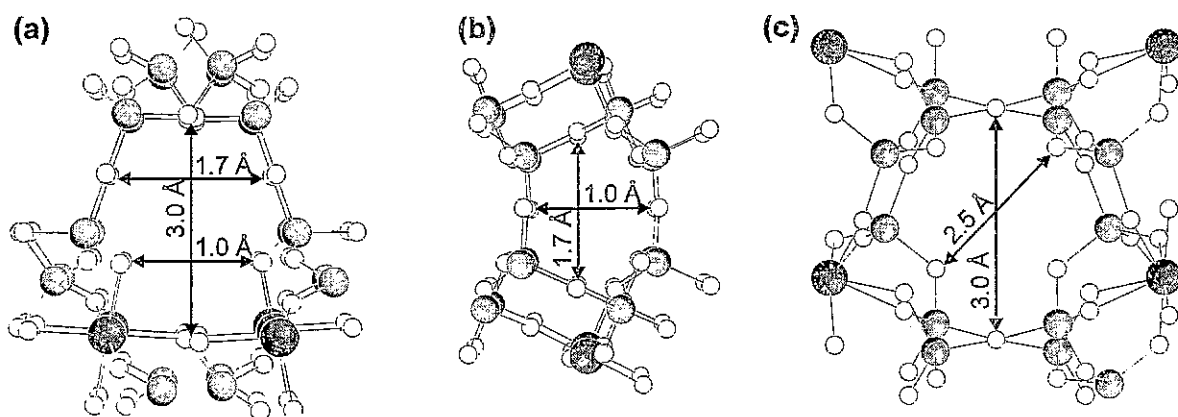


Figura V.25: Dimensões dos poros no AM-3. (a) segundo a direcção $[010]$; (b) segundo a direcção $[100]$; segundo a direcção $[110]$ (igual para $[-110]$).

A morfologia dos cristais do AM-3, determinadas por SEM, é do tipo placas hexagonais (ver Figura V.1). As suas dimensões são cerca de 85 μm , e para uma mesma síntese existe uma dispersão elevada de dimensões dos cristais.

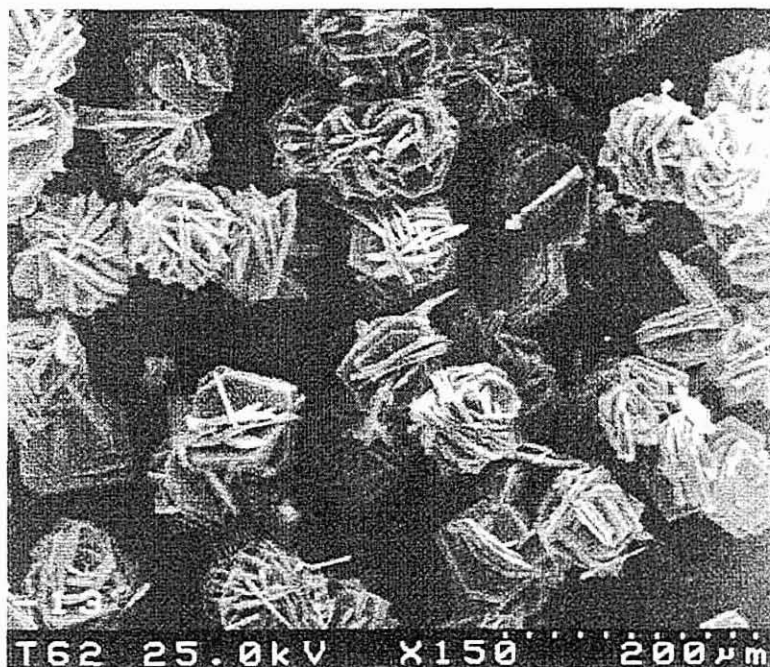


Figura V.26: Fotografia de SEM do AM-3.

Na Figura V.27 são apresentadas as análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varrimento do AM-3 efectuadas ao ar, com uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A análise por TGA foi efectuada a uma amostra tal como sintetizada e a outra re-hidratada (depois de desidratada a 550 $^{\circ}\text{C}$), verificando-se que a desidratação é praticamente reversível (as linhas estão sobrepostas). A perda total de água é cerca de 10.5%, o que significa aproximadamente cinco moléculas de água por cada unidade $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]$. No entanto, na estrutura da penkvilksite proposta por Merlino et al. [18] só aparecem quatro moléculas de água por célula unitária, de acordo com a fórmula $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em contraste Bussen et al. [17] referem a presença de 4.9 moléculas de água por célula unitária, o que está de acordo com os nossos resultados. As perdas de água ocorrem, principalmente, entre 80 e 250 $^{\circ}\text{C}$. A DSC apresenta um só pico, largo e endotérmico, centrado à temperatura de 160 $^{\circ}\text{C}$, correspondente à perda de água referida anteriormente. Verificou-se que a estabilidade térmica do AM-3 é superior a 600 $^{\circ}\text{C}$.

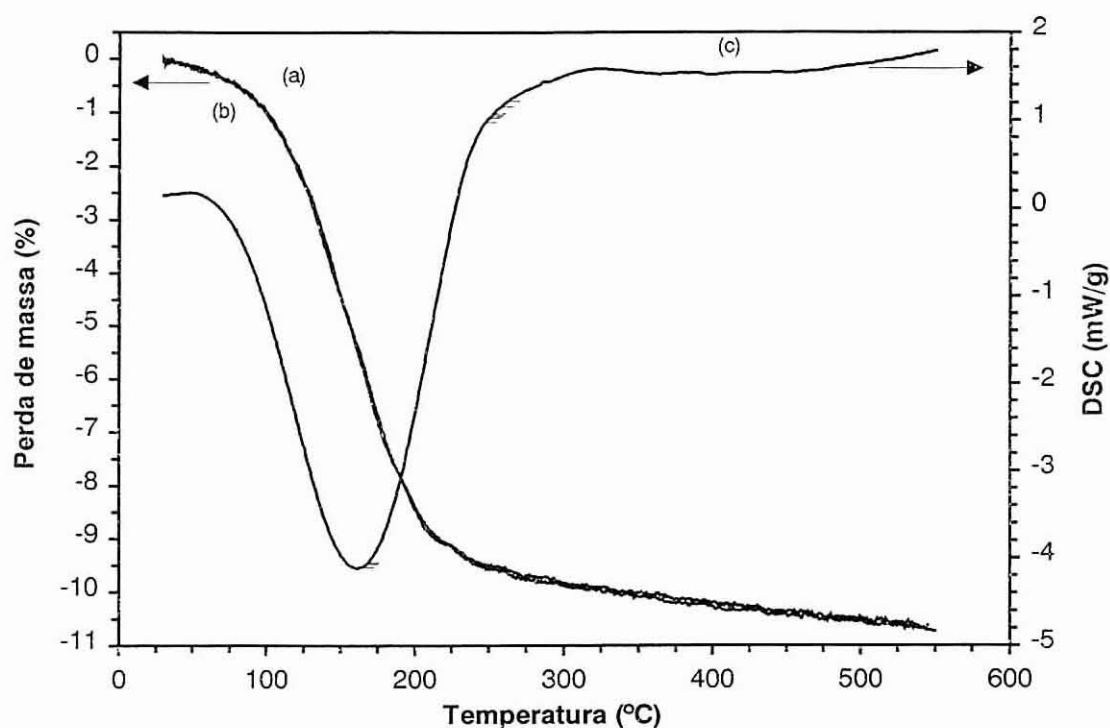


Figura V.27: (a) TGA do AM-3 tal como sintetizado; (b) TGA da amostra re-hidratada (depois de desidratada a 550 °C); (c) DSC da amostra tal como sintetizada.

Comparando os resultados da TGA e da DSC do AM-3 e do AM-2 observa-se que a temperatura a que o primeiro começa a perder água (≈ 80 °C) é bastante inferior à do AM-2 (≈ 200 °C). Por outro lado, o AM-3 apresenta um pico largo na DSC enquanto que o AM-2 apresenta um pico estreito (para além de uma banda larga). Estas diferenças são explicadas por uma rede mais aberta para o AM-3 e pela existência, neste, de sistemas de canais (segundo a direcção [110] e [-110]) que não estão bloqueados pelos catiões extra rede, contrariamente ao que acontece com o AM-2. Estas diferenças estruturais também explicam o facto de se ter observado que o AM-3 se re-hidrata muito mais rapidamente que o AM-2.

Na Figura V.18 é apresentada a isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-3. Esta isotérmica é do tipo I [9], sendo o máximo de adsorção de $0.117 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{AM-3}}$. Tentou-se a adsorção de azoto mas verificou-se que esta praticamente não ocorre.

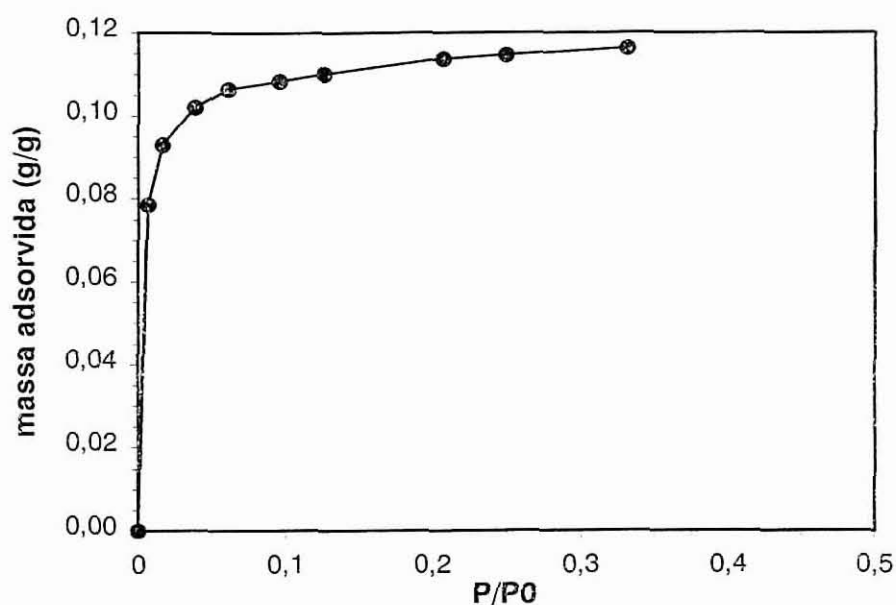


Figura V.28: Isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-3.

Por fim há que referir o facto de o AM-3 e o AM-1 possuírem a mesma composição química, embora as suas estruturas sejam completamente diferentes: o AM-3 é um sólido cristalino e microporoso constituído por uma rede tridimensional enquanto que a rede do AM-1 é bidimensional. As únicas diferenças nas suas sínteses são o pH do gel inicial, em que o do AM-3 é ligeiramente mais básico, e o tempo de cristalização, superior para o caso do AM-3.

5. Síntese e caracterização do AM-4

5.1 Síntese hidrotérmica do AM-4

A síntese hidrotérmica do AM-4 foi realizada em diferentes condições, embora não se tenha efectuado um estudo exaustivo para determinar os parâmetros óptimos de síntese. As condições em que ela foi efectuada com sucesso foram as seguintes:

- Temperatura: 230 °C;
- Fonte de silício: solução de silicato de sódio, metassilicato de sódio;
- Fonte de titânio: solução ácida de TiCl_3 , solução ácida de TiCl_4 , anatase;
- pH: superior a 11;
- Razão Si/Ti: entre 3 e 6;
- Tempo de síntese: entre 2 e 7 dias.

Uma síntese típica de AM-4 é efectuada da seguinte forma: a 27.04 g de solução de silicato de sódio são adicionados 38.46 g de água destilada e 14.76 g de hidróxido de sódio. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, 40.30 g de solução aquosa de cloreto de titânio (III), formando-se um gel. O pH resultante é de 11.8. A cristalização é efectuada a 230 °C durante 4 dias. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 5.6 Na_2O : 1 TiO_2 : 3.1 SiO_2 : 123 H_2O .

5.2 Caracterização do AM-4

Na Figura V.29 é apresentado o difractograma de DRX (CuK_α) do AM-4. Uma pesquisa na base de dados JCPDS não permitiu identificar nenhum material com um difractograma análogo, tendo-se concluído que se estava na presença de uma nova fase. Em colaboração com o Dr. Michael Dadachov da Materials Division, Australian Nuclear Science and Technology Organisation (Menai) Austrália, efectuou-se a determinação da estrutura do AM-4 por métodos *ab initio*. A solução obtida e que aqui se apresenta deve ser considerada como uma primeira aproximação à estrutura real. Efectivamente, verificou-se que apenas a utilização de radiação de sincrotrão permitirá resolver em definitivo a estrutura do AM-4.

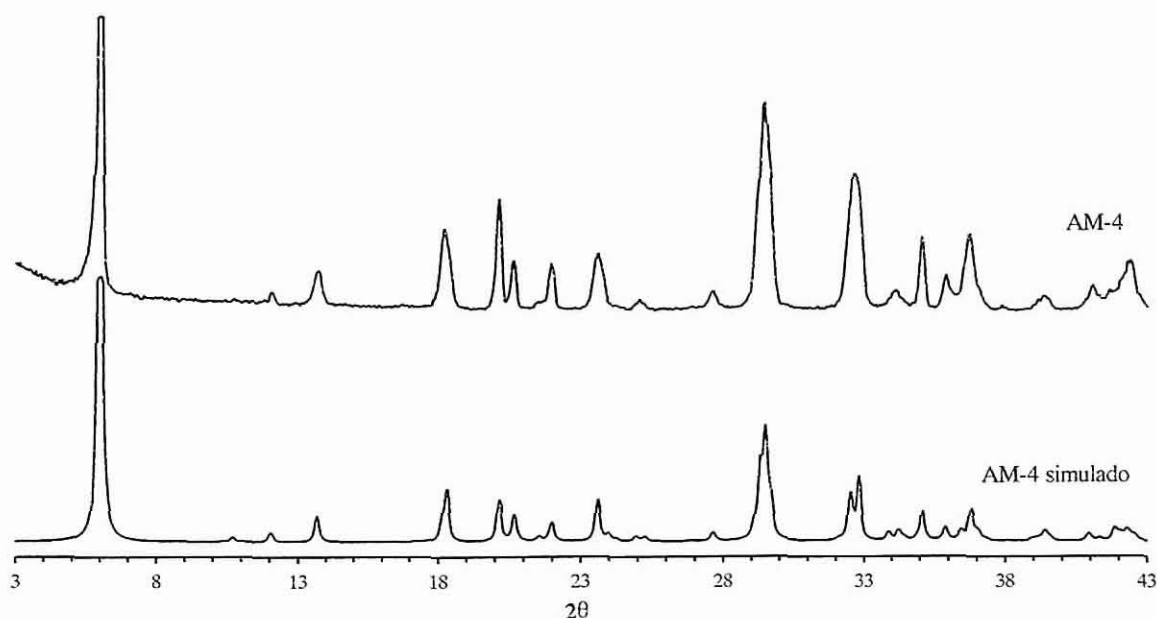


Figura V.29: Comparação dos difractogramas de DRX do AM-4 tal como sintetizado e do AM-4 simulado a partir da estrutura proposta (radiação de CuK_α).

A morfologia dos cristais do AM-4, determinada por SEM, é do tipo folhas hexagonais (ver Figura V.30). As suas dimensões variam entre 10 e 20 μm , em função das condições de síntese. Para uma dada síntese existe uma dispersão elevada de dimensões dos cristais.



Figura V.30: Fotografia de SEM do AM-4.

A análise por HREM (efectuada no microscópio electrónico JEOL 2000FX), Figura V.31, sugere que a estrutura do AM-4 é bidimensional (em camadas).

A partir da análise elementar efectuada por EDS detectou-se a presença de sódio, titânio e silício na proporção de Na:Ti:Si \approx 2:1:2. A composição do AM-4, determinada por ICP, foi de $\text{Na}_2[\text{TiSi}_2\text{O}_7]$, o que está de acordo com a análise de EDS. Isto indica que se está na presença de um titanossilicato de sódio.

Na Figura V.32 são apresentadas as análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varrimento do AM-4 efectuadas ao ar, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A análise termogravimétrica foi efectuada a uma amostra tal como sintetizada e a outra re-hidratada (depois de desidratada a 550 °C), verificando-se que a desidratação não é reversível (entre a primeira e a segunda desidratação observa-se uma grande diferença na perda de água) e que a perda total de água é cerca de 7.4 %, o que significa aproximadamente uma molécula de água por cada unidade $\text{Na}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7$. As perdas de água ocorrem entre os 60 e os 450 °C em várias etapas. A DSC apresenta quatro picos endotérmicos centrados à temperatura de 70, 117, 240 e 350 °C (este último muito largo), correspondentes às diversas etapas anteriores de perda de água. Verificou-se que a estabilidade térmica do AM-4 é baixa, inferior a 230 °C.

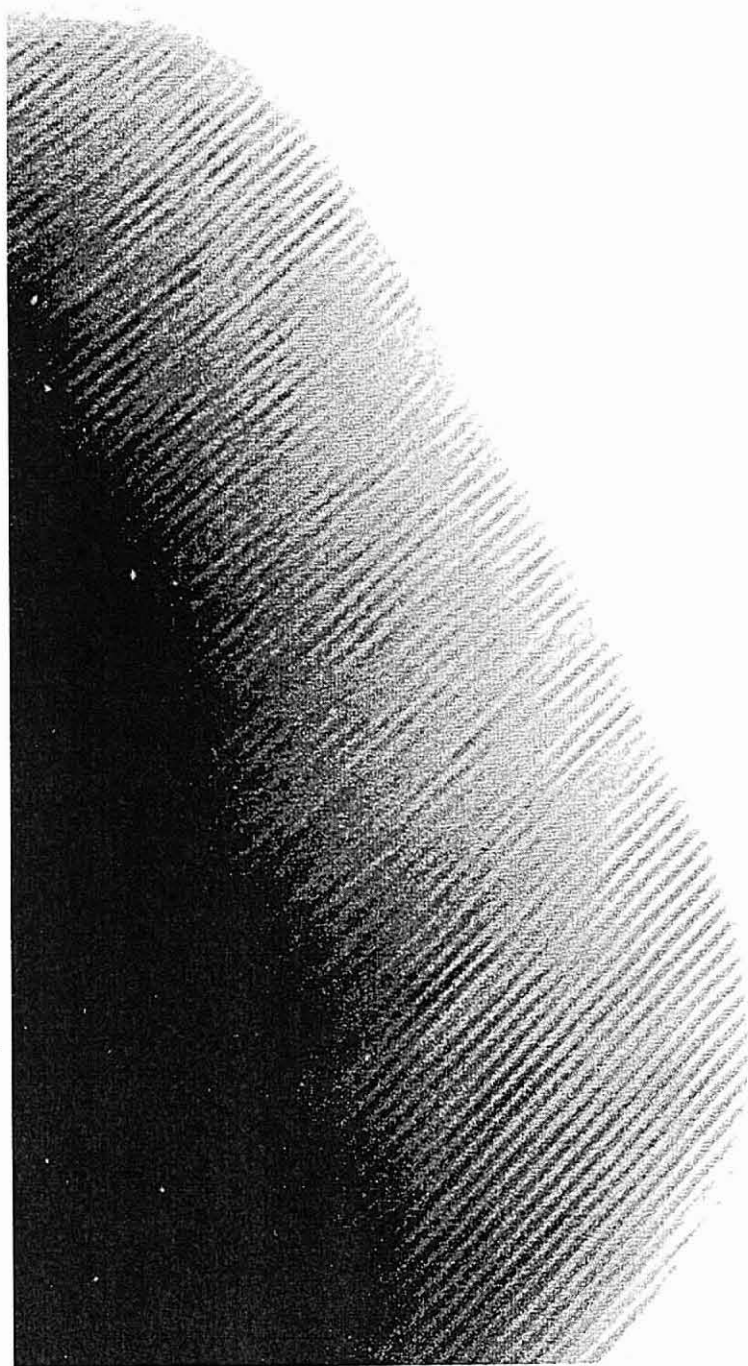


Figura V.31: Fotografia de HREM do AM-4.

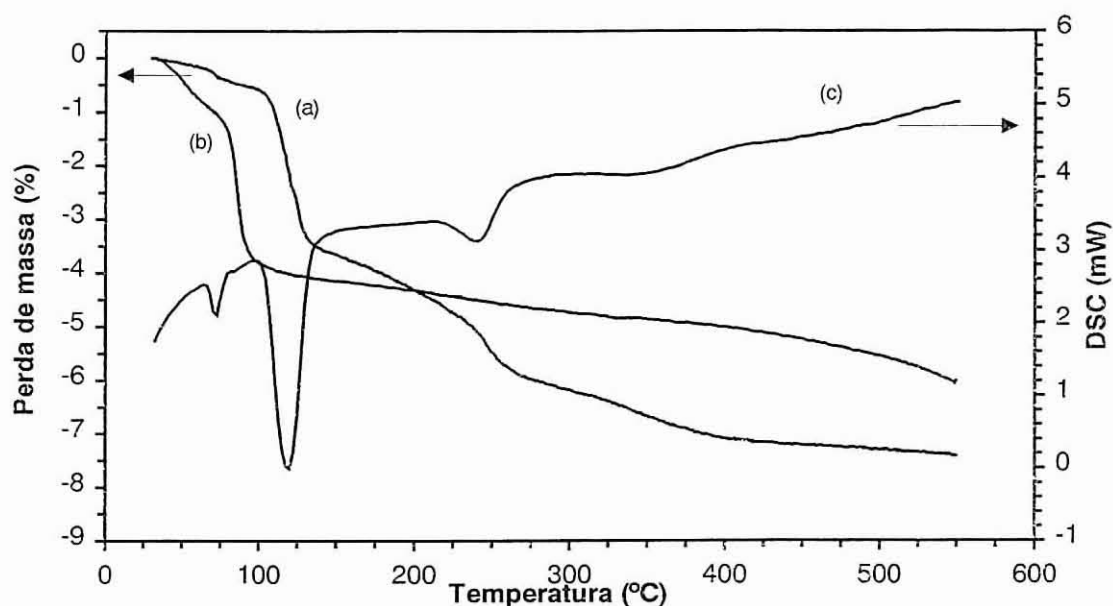


Figura V.32: (a) TGA do AM-4 tal como sintetizado; (b) TGA da amostra re-hidratada (depois de desidratada a 550 °C); (c) DSC da amostra tal como sintetizada.

Na Figura V.33 é apresentada a isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-4. Esta isotérmica é do tipo I [9], sendo o máximo de adsorção de 0.070 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{AM-4}}$. Tentou-se a adsorção de azoto mas verificou-se que esta praticamente não ocorre.

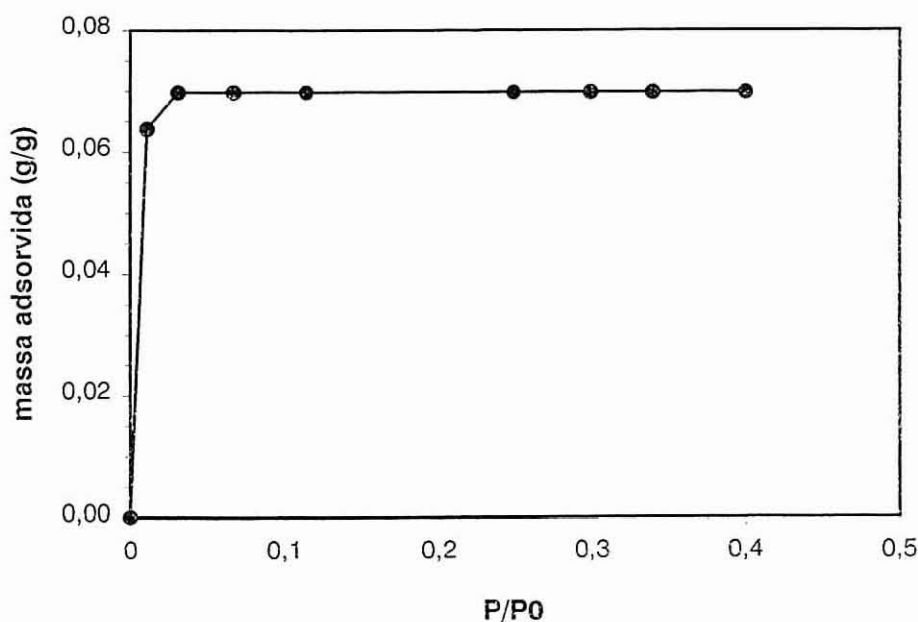


Figura V.33: Isotérmica de adsorção de água a 25 °C para o AM-4.

5.3 Resolução da estrutura

Na tentativa de resolução da estrutura do AM-4 obteve-se o difractograma de raios-X de pós com radiação CoK_α (comprimento de onda igual a 1.799 Å) num difractómetro de pós Siemens D500. Verificou-se que as intensidades relativas das reflexões variavam com a forma de colocação da amostra no respectivo suporte, o que significa que ocorriam efeitos de orientação preferencial. Estes efeitos devem-se à forma dos cristais (em folhas) e para reduzir a sua importância foram usadas técnicas adequadas.

A indexação do padrão de difracção foi efectuada com o *package* PROSZKI [19] tendo-se utilizado as primeiras 40 linhas do difractograma. Os programas de indexação DICVOL [20] e POWDER [21] indicaram uma célula monoclinica com figuras de mérito elevadas [8, 22]. Como os programas utilizam diferentes estratégias de indexação e os resultados obtidos foram semelhantes, os parâmetros da célula unitária foram aceites como correctos. Estes parâmetros foram refinados, sem a utilização de pesos relativos, com o programa APPELMAN [23], obtendo-se $a = 5.19(3)$, $b = 8.59(5)$, $c = 29.35(5)$ Å e $\beta = 89.40(2)^\circ$. O grupo espacial $A2/a$ ($n^\circ 15$) foi determinado a partir das ausências sistemáticas: $k+l = 2n$ (hkl) e $h+l = 2n$ ($h0l$). Para extrair as amplitudes dos factores de estrutura ($|F^2|$) das 439 reflexões obtidas do padrão de pós foi usado o programa EXTRA [24], utilizando o método de LeBail [25]. Nesta etapa foi obtida a seguinte célula unitária refinada: $a = 5.187$, $b = 8.582$, $c = 29.239$ Å e $\beta = 89.49^\circ$. Na Tabela V.8 apresentam-se algumas das 439 reflexões bem como as suas indexações.

A estrutura cristalina foi resolvida por métodos directos para pós com o programa SIRPOW [26]. Na sua determinação foram usados os factores de estrutura de 254 reflexões. A determinação da estrutura foi realizada sem a utilização da composição química e sem a densidade deste material e, por isso, sem o conteúdo da célula unitária. Foram efectuadas diversas iterações em que foi necessário variar o conteúdo da célula unitária e os parâmetros, definidos por defeito, do programa SIRPOW. A maior parte dos átomos foi localizada em simultâneo.

Tabela V.8: Indexação das reflexões do difractograma de DRX do AM-4.

h	k	l	2 θ (CoK α)	d (Å) observado	2 θ (CuK α)	F ²
0	0	2	7.02	14.73	5.99	599
0	1	1	12.47	8.27	10.69	8
0	0	4	14.06	7.34	12.05	97
0	1	3	15.97	6.46	13.70	133
0	0	6	21.15	4.87	18.19	398
0	1	5	21.33	4.83	18.34	426
1	1	1	23.49	4.39	20.22	227
1	1	-1	23.55	4.38	20.27	113
0	2	0	24.06	4.28	20.71	384
0	2	2	25.09	4.11	21.61	45
1	1	3	25.51	4.04	21.98	21
1	1	-3	25.66	4.02	22.11	240
0	1	7	27.56	3.74	23.76	845
0	2	4	27.98	3.69	24.13	31
0	0	8	28.33	3.64	24.44	44
1	1	5	29.20	3.53	25.20	38
1	1	-5	29.42	3.50	25.40	208
1	2	0	31.39	3.28	27.13	194
1	2	2	32.17	3.20	27.82	66
1	2	-2	32.25	3.20	27.89	92
0	2	6	32.25	3.20	27.89	60
1	1	7	34.07	3.03	29.50	493
0	1	9	34.24	3.01	29.65	914
1	1	-7	34.33	3.00	29.73	984
1	2	4	34.47	2.99	29.85	965
1	2	-4	34.62	2.98	29.99	809
0	0	10	35.63	2.89	30.88	208
0	3	1	36.62	2.81	31.76	222
0	2	8	37.51	2.75	32.55	48
0	3	3	38.04	2.71	33.02	713
1	2	6	38.06	2.71	33.05	599
1	2	-6	38.27	2.69	33.23	1544
1	1	9	39.75	2.59	34.56	316
1	1	-9	40.05	2.57	34.83	268
2	0	0	40.36	2.55	35.10	3
2	0	2	40.95	2.52	35.64	1220
2	0	-2	41.08	2.51	35.75	86

As coordenadas dos átomos obtidas por este método foram utilizadas para o refinamento de Rietveld, efectuado com o programa GSAS [27]. O refinamento final da análise de perfil foi executado na gama de $13-70^\circ 2\theta$ e envolveu os seguintes parâmetros:

- Parâmetros de estrutura: 42 coordenadas atómicas, 14 factores de temperaturas isotrópicas;
- Parâmetros de perfil: 1 factor de escala, 3 de largura a meia altura, 3 parâmetros de célula e 1 de assimetria dos picos;
- Parâmetros globais: 1 ponto de zero, 6 coeficientes polinomiais para o ruído.

Diversas restrições foram aplicadas aos comprimentos de ligação devido à instabilidade dos coeficientes de forma dos picos.

Os resultados finais do refinamento de Rietveld foram os seguintes:

- Composição química: $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (que está de acordo com a composição obtida por ICP, tendo-se verificado uma substituição parcial de Na^+ por H^+);
- Grupo espacial e célula unitária: $A2/a$, $a = 5.2012(8)$, $b = 8.573(2)$, $c = 9.300(6) \text{ \AA}$, $\beta = 89.26(1)^\circ$;
- Volume da célula unitária: $1306.4(4) \text{ \AA}^3$;
- Número de átomos na unidade assimétrica: 14 (as coordenadas atómicas destes átomos são apresentadas na Tabela V.9).
- Factores de confiança: $R_p = 6.8\%$, $R_{wp} = 9.4\%$;
- Factor de confiança da estrutura: $R(F^2) = 4.5\%$

Os valores dos factores de confiança indicam que o modelo obtido para a estrutura cristalina é satisfatório.

Na Figura V.29 compara-se o difractograma de raios-X de pós obtido experimentalmente para o AM-4 (radiação de CuK_α) e o simulado a partir da estrutura fornecida pelo refinamento de Rietveld (radiação de CoK_α),

verificando-se uma boa correlação entre os dois. A simulação foi efectuada com o programa Powder Cell [12].

Tabela V.9: Parâmetros estruturais do AM-4
 $A2/a$, $a = 5.2012(8)$, $b = 8.573(2)$, $c = 9.300(6)$ Å, $\beta = 89.26(1)^\circ$.

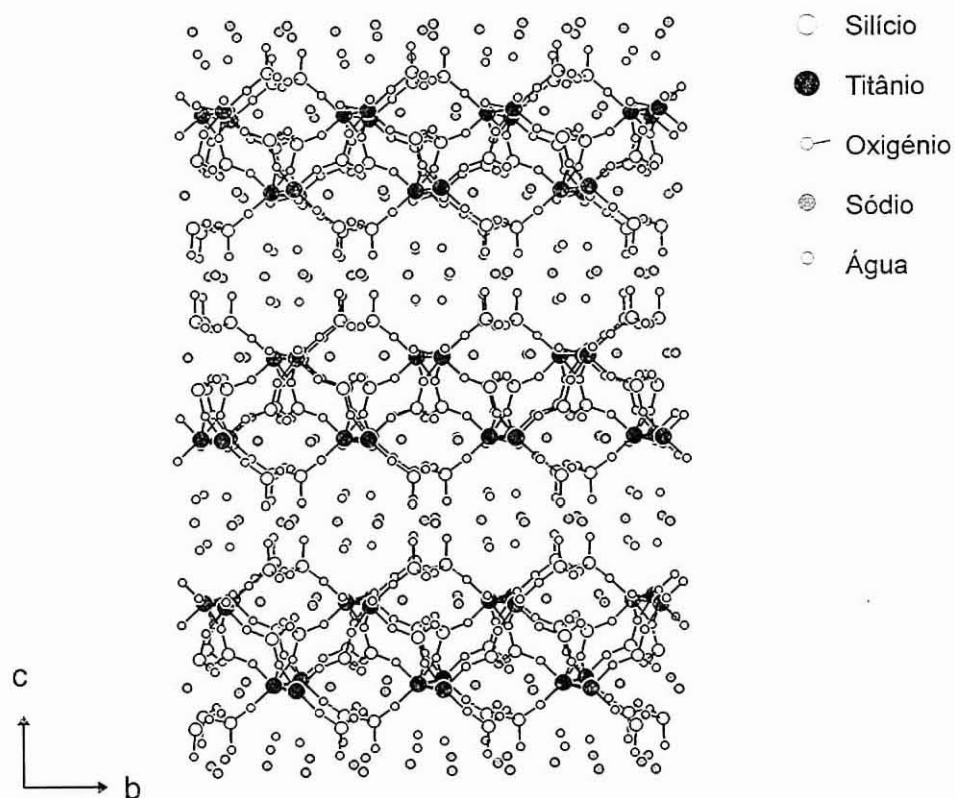
Átomo	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Ti	0.580(3)	0.4127(5)	0.1686(4)	0.5
Na(1)	0.113(5)	0.193(2)	0.1649(9)	1.6
Na(2)	$\frac{3}{4}$	0.357(5)	0	2.5
Na(3)	$\frac{1}{4}$	0.037(6)	0	1.6
Si(1)	0.241(1)	0.414(1)	0.2705(6)	0.6
Si(2)	0.597(5)	0.108(1)	0.0928(7)	0.7
O(1)	0.538(7)	-0.031(8)	0.2085(8)	0.8
O(2)	0.723(9)	0.260(2)	0.2108(10)	0.8
O(3)	0.516(5)	0.254(3)	0.1257(10)	0.8
O(4)	0.547(6)	0.117(4)	0.0392(7)	0.8
O(5)	0.922(4)	0.393(2)	0.1523(8)	0.8
O(6)	0.878(6)	0.029(5)	0.1055(7)	0.8
O(7)	0.280(6)	0.460(4)	0.2172(5)	0.8
O _{H₂O}	0.052(5)	0.407(2)	0.05223(11)	2.5

B_{iso} - factor de temperatura isotrópica

5.4 Descrição da estrutura

A estrutura do AM-4, resultante do refinamento de Rietveld, é formada a partir de tetraedros SiO₄ e octaedros TiO₆, que se interligam de forma a construir uma rede bidimensional paralela a (001) (Figura V.34). A estrutura bidimensional está de acordo com os resultados previstos por HREM. A razão entre o número de tetraedros e de octaedros é igual a dois, como se pode verificar facilmente a partir da composição química do AM-4.

(a)



(b)

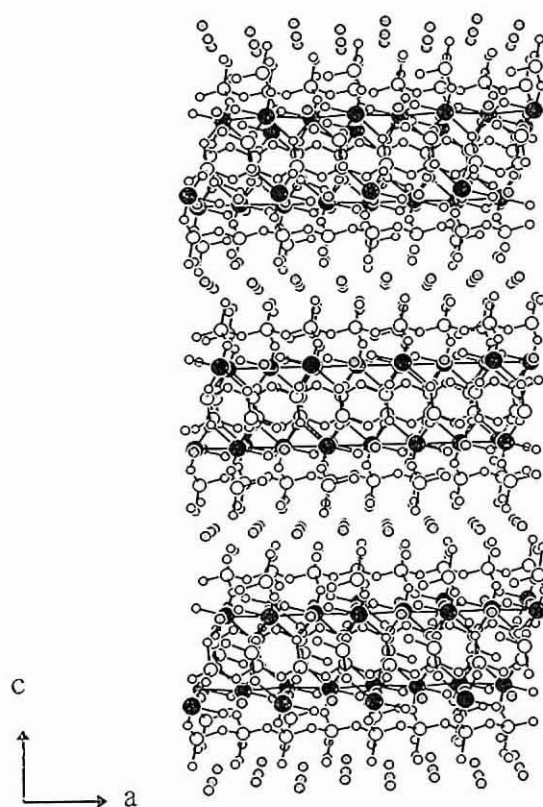


Figura V.34: Estrutura do AM-4. (a) Perspectiva segundo a direcção [100];
(b) Perspectiva segundo a direcção [010].

As características principais desta estrutura são as cadeias do tipo piroxena $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$, formadas pelos tetraedros SiO_4 , e as cadeias em zig-zag, formadas pelos octaedros TiO_6 (Figura V.35). Estes ligam-se uns aos outros compartilhando as arestas, em contraste com o ETS-10 no qual as ligações entre os octaedros TiO_6 se efectuam através dos vértices. Cada cadeia do tipo piroxeno é formada por uma só espécie de tetraedros. Assim, têm-se cadeias constituídas por tetraedros de centro Si(1) e outras por tetraedros de centro Si(2). As cadeias de octaedros TiO_6 e de tetraedros SiO_4 ligam-se através dos oxigénios dos seus vértices, segundo o eixo c , da seguinte forma: $\text{Si}(2)\text{-Ti-Si}(1)\text{-Ti-Si}(2)$. Enquanto que os quatro oxigénios do tetraedro de centro Si(1) são compartilhados por dois Si(1) e por dois Ti, os do tetraedro de centro Si(2) são compartilhados por dois Si(2) e por um Ti, ficando o quarto oxigénio “livre” (terminal) a apontar para a região interlamelar, onde se situam os catiões Na^+ e as moléculas de água.

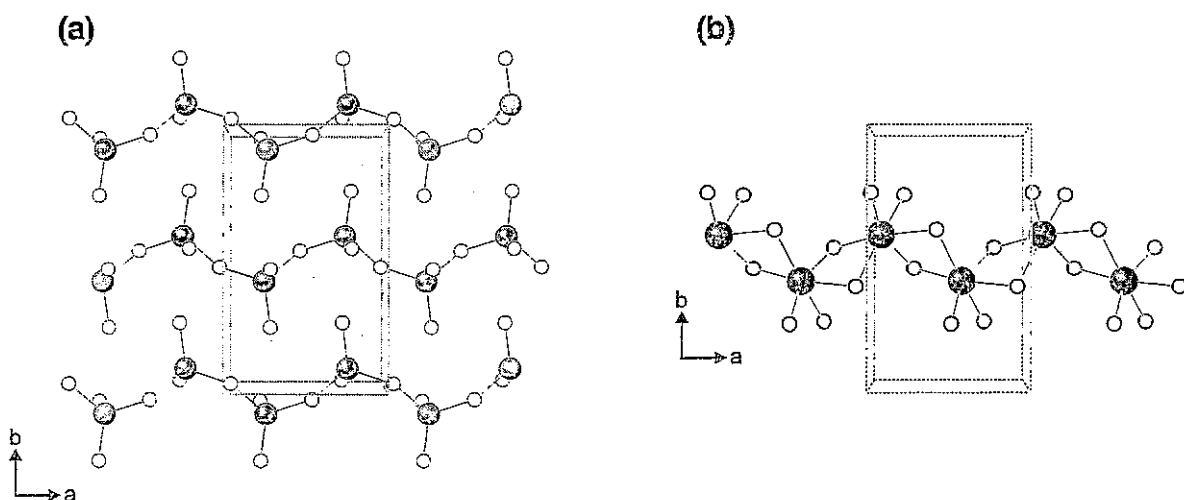


Figura V.35: Vistas em perspectiva segundo a direcção $[001]$ de parte da estrutura do AM-4 de forma a revelar: (a) as cadeias tipo piroxeno $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$; (b) as cadeias em zigzag formadas pelos octaedros TiO_6 .

Existem três tipos de coordenação diferentes para os catiões Na^+ : os Na(1) tetracoordenados formam tetraedros NaO_4 e situam-se nos anéis de seis lados; os Na(2) hexacoordenados formam octaedros $\text{Na}(\text{O}, \text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$ e localizam-se no centro de uma espécie de canais na região interlamelar; os Na(3) formam um poliedro NaO_8 e situam-se entre os oxigénios terminais dos Si(2), cerca de oitenta por cento destes catiões são substituído por protões.

6. Conclusões

Dos resultados apresentados neste capítulo pode concluir-se que foram descobertas duas novas fases de titanossilicatos de sódio, com estruturas microporosas do tipo lamelar (rede bidimensional):

- o AM-1, de composição química $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é caracterizado por uma célula unitária tetragonal, grupo espacial $P4_2,2$ (nº 90), $a = b = 7.3673$, $c = 10.6998 \text{ \AA}$. A sua estrutura lamelar é constituída por tetraedros SiO_4 e pirâmides de base quadrada TiO_5 .
- o AM-4, de composição química $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é caracterizado por uma célula unitária monoclinica, grupo espacial $A2/a$, $a = 5.2012$, $b = 8.573$, $c = 9.300 \text{ \AA}$, $\beta = 89.26^\circ$. A sua estrutura lamelar, determinada por métodos *ab initio*, é constituída por tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 .

Foram ainda sintetizados pela primeira vez dois titanossilicatos com estruturas microporosas tridimensionais análogas às dos minerais umbite e penkvilksite:

- o AM-2, análogo do umbite, de composição química $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9\cdot 1\text{H}_2\text{O}$, é caracterizado por uma célula unitária ortorrômbica, grupo espacial $P2_12_12_1$ (nº 19), $a = 9.935$, $b = 12.977$, $c = 7.146$. A sua estrutura tridimensional é constituída por tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 . De notar que o mineral umbite é um zirconossilicato.
- o AM-3, análoga do penkvilksite, de composição química $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, é caracterizado por uma célula unitária ortorrômbica, grupo espacial $Pbcn$ (nº 60), $a = 8.7492$, $b = 7.4020$, $c = 16.3721 \text{ \AA}$. A sua estrutura tridimensional é constituída por tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 .

7. Bibliografia

- [1] S. M. Kuznicki, *Eur. Patent Appl.* 0 372 132 A1 (1988).
- [2] Kuznicki, S. M., *U.S. Patent* 4.938.989 (1990).
- [3] D. M. Chapman & A. L. Roe, *Zeolites* **10**, 730 (1990).
- [4] H. Du, F. Zhou, W. Pang & Y. Yue, *Microporous Materials*, **7**, 73 (1996).
- [5] A. Philippou, M. W. Anderson, *Zeolites*, **16**, 98 (1996).
- [6] Z. Lin, J. Rocha, P. Brandão, A. Ferreira, A. P. Esculcas, J. P. de Jesus, A. Philippou & M. W. Anderson, *J. Phys. Chem*, aceite para publicação.
- [7] (a) P. E. Werner, "TREOR: trial and error for indexing of unknown powder patterns", Arrhenius Laboratory, University of Stockholm (1984); (b) P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985).
- [8] P. M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.*, **1**, 108 (1968).
- [9] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, "Catálise Heterogénea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
- [10] M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Shen, W. Pang & R. Xu, *Nature*, **381**, 401 (1996).
- [11] S. A. Markgraf, A. Halliyal, A. S. Bhalla, R. E. Newnham & C. T. Prewitt, *Ferroelectrics*, **62**, 17 (1985).
- [12] W. Kraus & G. Nolze, "Powder Cell 1.8c", Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1996).
- [13] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha & S. Lidin, *Philos. Mag. B*, **71**, 5, 813 (1995).
- [14] G. D. Ilyushin, *Inorg. Mater.*, **29**, 853 (1993).
- [15] J. I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, 190 (1973).
- [16] Joseph V. Smith, *Chem. Rev.*, **88**, 149 (1988).
- [17] I. V. Bussen, Y. P. Men'shikov, A. N. Mer'kov, A. P. Nedorezova, Y. I. Uspenskays & A. P. Khomyakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **217**, 126 (1974).
- [18] S. Merlino, M. Pasero, G. Artioli, A. P. Khomyakov, *Amer. Min.*, **79**, 1185 (1994).
- [19] W. Lasocha, K. Lewinski, *Appl. Crystallogr.*, **27**, 437 (1994).
- [20] A. Boulton, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 987 (1991).
- [21] G. S. Smith, R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 60, (1979).

- [22] D. G. Taupin, *J. Appl. Crystallogr.*, **179** (1969).
- [23] D. E. Appelman, H. T. Evans Jr, US Geological Survey Computer Contribution 20, US National Thechnical Information Service Document PB2-16188.
- [24] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G.G. Moliterni, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 842 (1995).
- [25] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
- [26] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 435 (1994).
- [27] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, GSAS User Guide, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.

Capítulo VI

Catálise Heterogénea

com o ETS-10

Índice do Capítulo VI

1. INTRODUÇÃO	235
2. ALQUILAÇÃO DO TOLUENO COM METANOL	239
2.1. Introdução	239
2.2. Parte experimental	240
2.2.1. Preparação das amostras	240
2.2.2. Catálise	240
2.3. Resultados obtidos	242
3. CRAQUEAMENTO DO <i>n</i>-HEPTANO	248
4. DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS	250
5. CONCLUSÕES	253
6. BIBLIOGRAFIA	254

1. Introdução

Uma das aplicações principais dos peneiros moleculares é a sua utilização como catalisadores heterogêneos na síntese de compostos orgânicos [1-5], principalmente no campo da petroquímica e refinação de petróleo. A maior parte dos processos em que se utiliza os peneiros moleculares como catalisadores são reacções catalisadas por ácidos ou processos bifuncionais (metal mais ácido, em que se utiliza um metal, por exemplo a platina ou o paládio, suportado em peneiros moleculares com características ácidas como o zeólito USY, a mordenite ou o ZSM-5). São exemplos de processos catalisados por zeólitos o craqueamento catalítico, a isomerização, a hidroisomerização, o hidrocraqueamento e a produção de olefinas (MTO - “methanol to olefin”) e de gasolina (MTG - “methanol to gasoline”) a partir do metanol.

O sucesso comercial dos zeólitos é largamente devido à descoberta de novos materiais que permitem o melhoramento de processos já existentes ou o desenvolvimento de outros novos. Nesta década tem-se assistido ao desenvolvimento, principalmente em três áreas, de novas aplicações de catálise por peneiros moleculares:

1. Catálise básica [6-8];
2. Catálise de reacções de oxidação-redução [9-12], em que há a destacar os peneiros moleculares que possuem titânio na sua rede cristalina, como o TS-1 [9, 13], o TS-2 [14], o Ti- β [15, 16] e o Ti-ZSM12 [17].
3. Catálise (ácida, básica e redox) por peneiros moleculares de poros extra largos como o VPI-5 [18-21] e o MCM-41 [22-24];

A grande utilização dos peneiros moleculares em catálise está relacionada com as suas propriedades notáveis, tais como a conjugação de actividade e selectividade elevadas. No diagrama da Figura VI.1 é apresentado um resumo das vantagens dos peneiros moleculares nas aplicações industriais de catálise.



Figura VI.1: Características principais dos peneiros moleculares (adaptado de [4]).

A selectividade de forma na catálise com peneiros moleculares resulta de efeitos puramente geométricos (das dimensões e das formas dos canais e das cavidades existentes) e de efeitos cinéticos ligados à difusão das moléculas (reagentes e produtos de reacção) dentro dos canais. Podem-se distinguir quatro tipos de selectividade [25]:

1. aos reagentes;
2. aos produtos de reacção;
3. aos estados de transição;
4. à formação de coque na superfície exterior dos cristais.

Estas selectividades são facilmente compreendidas através da análise dos esquemas da Figura VI.2.

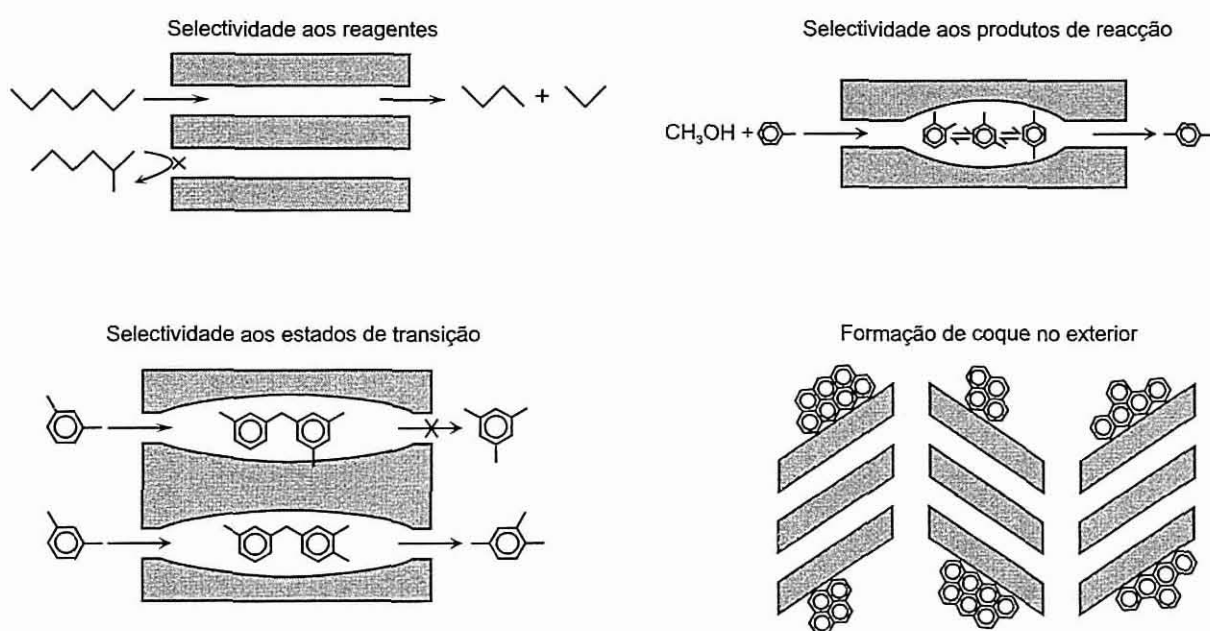


Figura VI.2: Tipos de selectividade de forma existentes nos peneiros moleculares (adaptado de [25]).

Para avaliar as propriedades catalíticas do ETS-10 efectuaram-se estudos de catálise nos seguintes processos:

1. Alquilação do tolueno com metanol, estudo *in situ* por RMN de ^{13}C ;
2. Craqueamento do *n*-heptano, estudo *in situ* por cromatografia de fase gasosa.
3. Desidratação do álcool *t*-butílico a isobuteno, estudo *in situ* por cromatografia de fase gasosa.

A alquilação do tolueno com metanol foi escolhida de forma a avaliar as propriedades de catálise básica do ETS-10, tendo-se utilizado o ETS-10 tal como sintetizado e ETS-10 permutado com K^+ , Cs^+ e Ca^{2+} . Neste estudo, devida à fraca abundância natural de ^{13}C , foi utilizado metanol 99 % enriquecido em ^{13}C de forma a ser possível a obtenção de espectros de RMN de ^{13}C em tempo útil. O método utilizado para efectuar estes estudos foi o método desenvolvido por J. Klinowski e M. W. Anderson [26-28].

O craqueamento do n-heptano foi escolhido de forma a avaliar as propriedades de catálise ácida do ETS-10, pois esta é uma reacção que requer a presença de locais fortemente ácidos.

Tendo-se verificado que o ETS-10 apresentava uma fraca acidez e como para a desidratação de álcoois não são necessários catalisadores muito ácidos [4, 29], efectuaram-se estudos catalíticos da desidratação do álcool *t*-butílico a isobuteno com o ETS-10. Esta reacção necessita de um catalisador com acidez suficiente para permitir o processo de desidratação, mas suficientemente baixa para impedir a reacção do isobuteno depois de formado.

Também se efectuaram alguns estudos de catálise oxidativa com o ETS-10 e o AM-4, utilizando como agente oxidante uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 30% e, como substratos, o cicloocteno e o fenol em diversos solventes (acetonitrilo, acetona, etanol e trifluoretano), mas os resultados não foram conclusivos e por isso não são apresentados.

Os estudos de catálise *in situ* foram realizados durante os estágios que fiz no UMIST (University of Manchester Institute of Science and Technology), Inglaterra, em colaboração com os Drs. Michael Anderson e Andreas Philippou.

2. Alquilação do tolueno com metanol

Como já se referiu, os estudos da alquilação do tolueno com metanol foram efectuados *in situ* por RMN de ^{13}C , tendo-se utilizado como catalisadores diversas formas permutadas do ETS-10 (tal como sintetizado, K^+ , Cs^+ , e Ca^{2+}). Estes estudos foram efectuados mais numa perspectiva de análise qualitativa do que de análise quantitativa, como meio de projectar trabalhos futuros de catálise a partir dos resultados obtidos.

2.1. Introdução

A alquilação do tolueno por zeólitos pode produzir etilbenzeno, estireno e/ou xilenos [6, 30-32]. A distribuição dos produtos de reacção depende da acidez e do tamanho de poros dos zeólitos utilizados como catalisadores. Os zeólitos ácidos de poros médios, por exemplo o H-ZSM-5, favorecem a alquilação do anel aromático (formação de xilenos), enquanto que os zeólitos básicos de poros largos, por exemplo o Cs-X, favorecem a alquilação da cadeia lateral (formação de etilbenzeno e estireno). A selectividade para a alquilação da cadeia lateral *versus* alquilação do anel aromático aumenta com o tamanho do catião alcalino. Esta propriedade foi correlacionada com o incremento da inibição da rotação do tolueno dentro dos poros [33] e com o aumento da basicidade do catalisador [34, 35]. Cálculos de química quântica demonstraram que a presença de locais básicos é importante para o mecanismo da alquilação da cadeia lateral [36].

O mecanismo de reacção para a alquilação da cadeia lateral [30, 36], aceite correntemente, é o seguinte:

1. Desidrogenação do metanol a formaldeído;
2. Ataque do formaldeído ao grupo metilo do tolueno para a formação do estireno;
3. Hidrogenação do estireno, com formação de etilbenzeno, pelo hidrogénio formado durante a desidrogenação do metanol.

2.2. Parte experimental

2.2.1. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas através de métodos convencionais de permuta iónica. Por exemplo, preparação do Cs-ETS-10: a 200 ml de uma solução de cloreto de cézio (0.1 M) e hidróxido de cézio (0.1 M) foram adicionadas 1.0 g de ETS-10 tal como sintetizado. Manteve-se esta mistura em agitação durante 5 h a 60 °C. No fim deste tempo, procedeu-se à filtração desta mistura para recuperar o ETS-10 permutado e lavou-se muito bem este material com água desionizada. Estas operações foram repetidas mais duas vezes para garantir o máximo de permuta iónica. Depois de preparados, os materiais permutados foram analisados por difracção de raios-X de pós e por RMN de ^{29}Si para verificar a sua cristalinidade.

2.2.2. Catálise

Os estudos de catálise por espectroscopia de RMN de ^{13}C foram efectuados da seguinte forma:

1. O catalisador foi inserido em cápsulas de Pyrex especialmente desenhadas para este processo [26-28], as quais foram ligadas a uma linha de vácuo (ver Figura VI.3).
2. A parte inferior do tubo de Pyrex é colocada num forno para efectuar a desidratação e activação do catalisador. Este foi activado sobre vácuo a 400 °C durante 12 horas.
3. Depois de se remover o forno e deixar arrefecer o tubo de Pyrex com catalisador, foram adicionados o metanol (99 % enriquecido em ^{13}C) e o tolueno em proporções molares de $\approx 1:3$, respectivamente;
4. O tubo foi selado, sobre vácuo, na constrição A e removido da linha de vácuo.
5. O tubo assim obtido é colocado num torno, posto a rodar e selado na constrição B de forma a obter-se uma cápsula perfeitamente simétrica que possa ser utilizada nas experiências de RMN. O catalisador durante esta operação é mantido a 77 K (em azoto líquido) para impedir que se dê qualquer reacção.

6. A cápsula com o catalisador e com os reagentes é colocada num rotor de RMN e rodada a 4 kHz numa sonda MAS Chemagnetics APEX 400 (desenhada especialmente para rodar amostras seladas). Todos os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos num espectrómetro Bruker MSL 400, utilizando a técnica de um impulso-aquisição, com desacoplamento do ^1H de alta potência e com um tempo entre impulsos de 5 s (determinado de forma a obterem-se espectros quantitativos).
7. Depois da obtenção do espectro, a amostra é colocada num forno a uma dada temperatura e mantida a essa temperatura durante um determinado período de tempo para se dar a reacção. Depois a amostra é arrefecida à temperatura ambiente, procedendo-se à obtenção de um novo espectro de RMN de ^{13}C .
8. No fim das experiências de catálise, as amostras de ETS-10 utilizadas foram analisadas por difracção de raios-X de pós e por RMN de ^{29}Si , tendo-se verificado que as suas cristalinidades praticamente, não se alteravam.

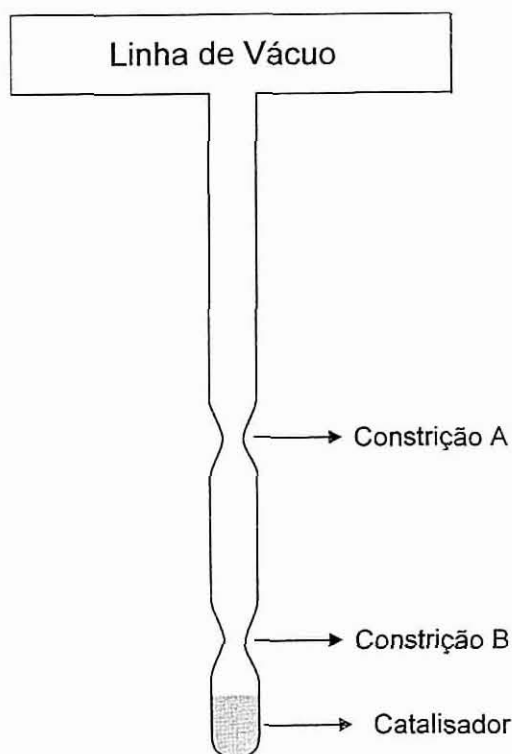


Figura VI.3: Cápsula de Pirex utilizada para os estudo *in situ*.

2.3. Resultados obtidos

Os estudos da alquilação do tolueno com o metanol foram efectuados com quatro tipos de amostra de ETS-10 de forma a determinar a influência dos catiões nos resultados da catálise: ETS-10 tal como sintetizado (os catiões extra rede para esta amostra são os Na^+ e K^+ , geralmente na proporção de 3 Na^+ :1 K^+), K-ETS-10, Cs-ETS-10 e Ca-ETS-10.

As reacções foram efectuadas a 300 °C durante 15 min, a 400 °C durante 20 min e a 450 °C durante 30 min. Os resultados obtidos deste estudo *in situ* por RMN de ^{13}C estão apresentados nas Figuras 3-6. Estes espectros apresentam diversos sinais que foram atribuídos por comparação com resultados já publicados para esta reacção (zeólito X em diferentes formas permutadas) [6]:

- O metanol dá um pico a cerca de 50 ppm (ver espectros a 25 °C);
- O pico muito largo a ≈ 110 ppm é devido ao ruído de fundo da sonda;
- O pico a 60 ppm é devido ao éter dimetílico (sinal da desidrogenação do metanol);
- A ressonância a ≈ 55 ppm é característica do ião metóxido;
- Os picos a 170 e 160 ppm são, provavelmente, devidos a espécies de formato;
- Os picos a 183 e 126 ppm são atribuídos ao monóxido de carbono e ao dióxido de carbono, respectivamente;
- As linhas a -8 e -11 ppm são devidas a espécies de metano (livre e adsorvido);
- Os picos a 19 e 15 ppm são atribuídos aos xilenos e ao etilbenzeno, respectivamente.

Os resultados obtidos (Figuras 3-6) mostram que para o ETS-10 tal como sintetizado, K-ETS-10 e Cs-ETS-10, as primeiras transformações só ocorrem para temperaturas iguais ou superiores a 400 °C. Embora se note um aumento de actividade segundo a ordem: ETS-10 tal como sintetizado > K-ETS-10 > Cs-ETS-10, praticamente não se obtêm xilenos nem etilbenzeno mas só produtos de decomposição do metanol (como o éter dimetílico, metano, CO e CO_2) o que

indica uma actividade muito fraca destes catalisadores para a alquilação do tolueno com o metanol. Estes resultados fornecem, também, a indicação de que o ETS-10 nestas três formas não possui locais ácidos fortes nem locais básicos fortes. Ao longo das reacções verificou-se um escurecimento lento do catalisador, sinal de formação de coque dentro dos canais do ETS-10. Isto poderá ser responsável pelo aumento do “ruído de fundo” entre os 90 e 120 ppm.

O caso do Ca-ETS-10 é muito mais interessante (ver Figura VI.7). Verifica-se que a sua actividade começa aos 300 °C com a formação de éter dimetílico proveniente da desidrogenação do metanol. A 400 °C são nitidamente visíveis dois picos a 19 e 15 ppm devidos aos xilenos e etilbenzeno, respectivamente. A 450 °C observa-se que o pico correspondente ao etilbenzeno diminuiu e que houve um grande aumento do “ruído de fundo” entre 40 e 130 ppm. Isto é devido, provavelmente, a reacções paralelas tais como a oligomerização do etilbenzeno pois verificou-se que o catalisador ficou com uma cor escura, o que, como já foi referido, é sinal de formação de coque dentro dos canais do Ca-ETS-10 (a cor escura foi, neste caso, muito mais acentuado que nos casos das outras formas permutadas). A formação tanto de xilenos como de etilbenzeno indica-nos que este material possui quer locais ácidos quer locais básicos. Será necessário um estudo mais detalhado deste sistema. Outra observação interessante é a de não acontecer a formação de CO e de CO₂, contrariamente ao que acontecia com as outras formas permutadas do ETS-10. Em comparação com outros resultados publicados [6], verifica-se que este sistema é menos selectivo do que o zeólito CsX para a formação de etilbenzeno, embora possua a vantagem de não existir formação de CO e CO₂.

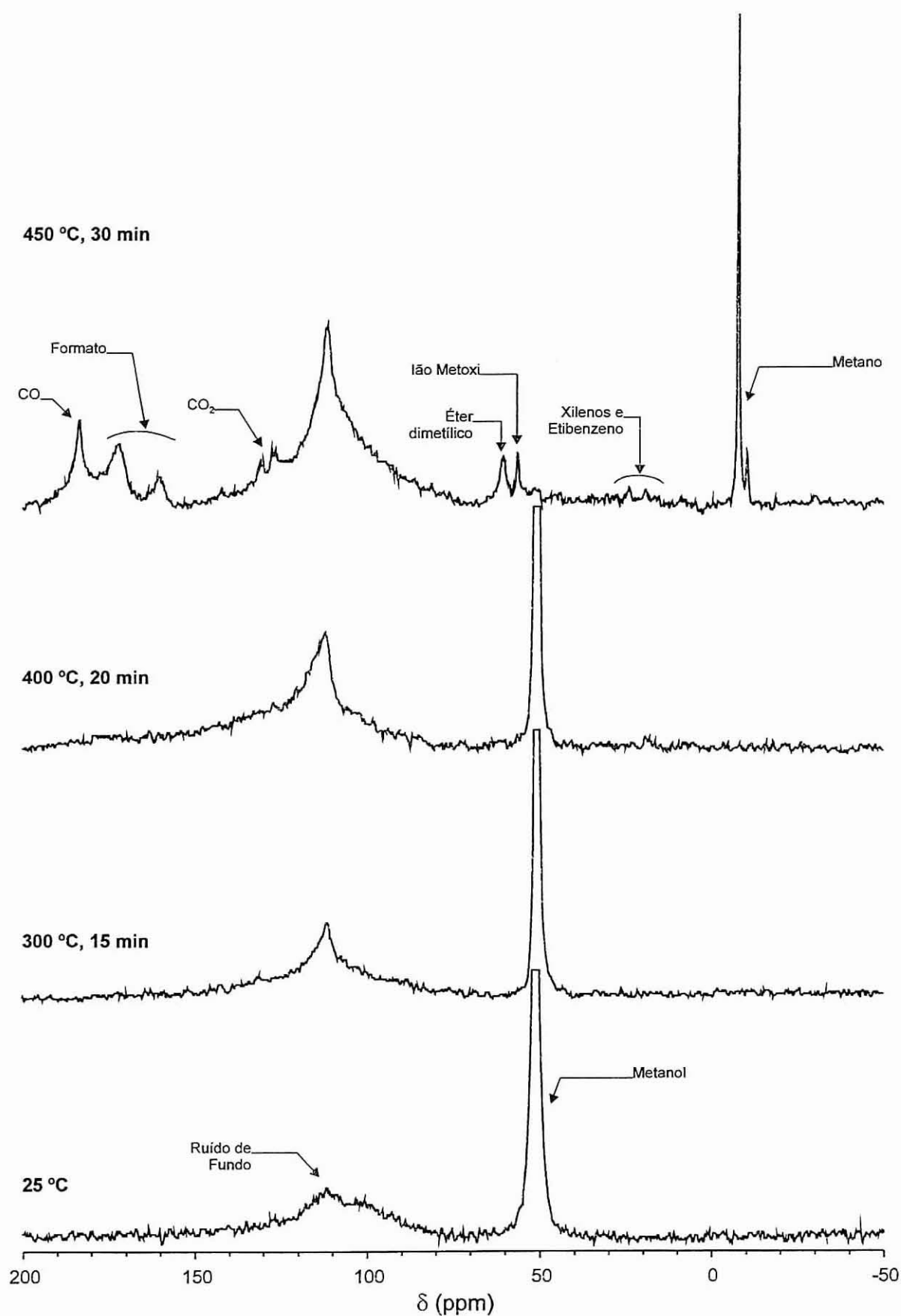


Figura VI.4: Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para o estudo *in situ* da alquilação do tolueno com o metanol utilizando como catalisador o ETS-10 tal como sintetizado.

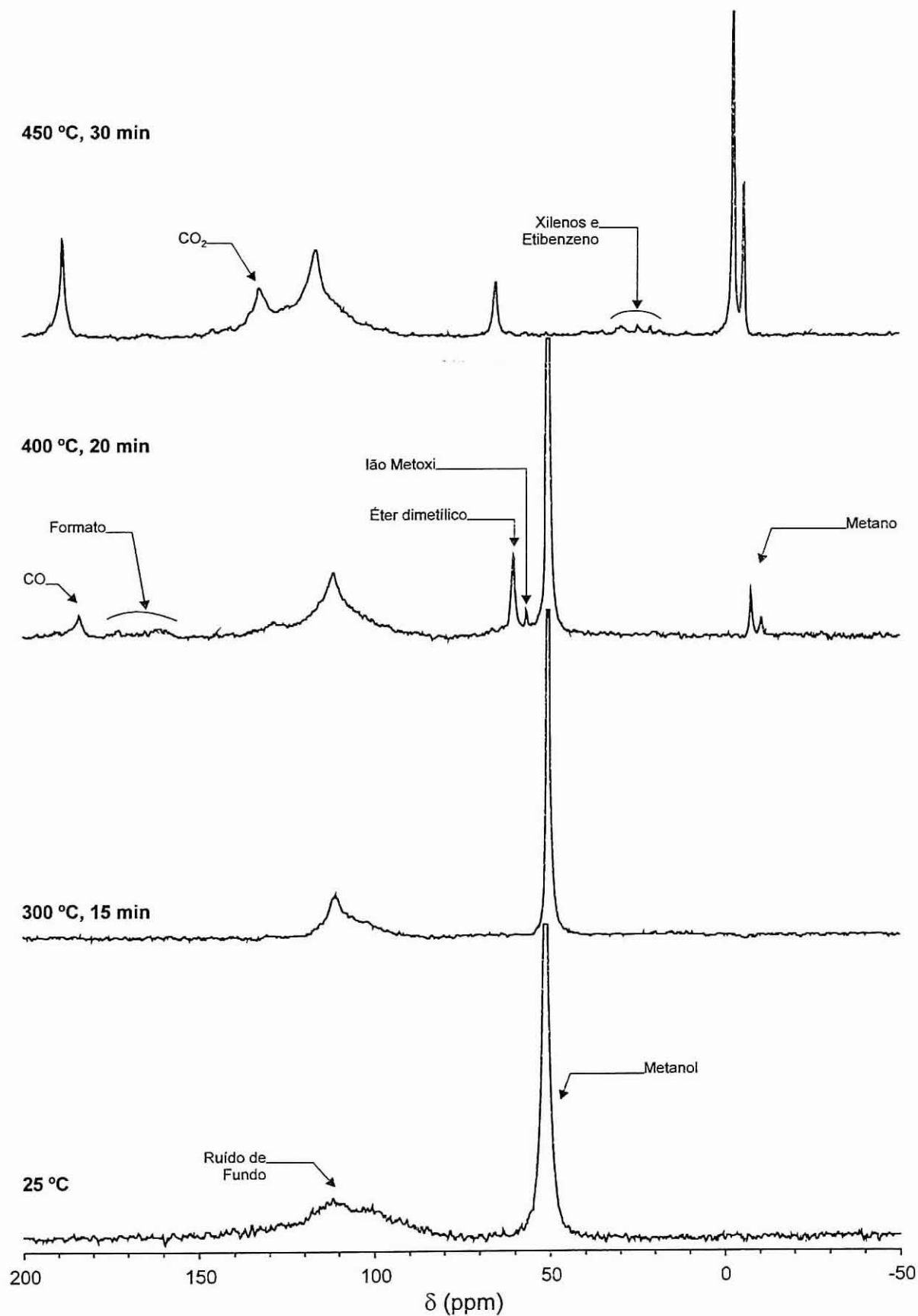


Figura VI.5: Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para o estudo *in situ* da alquilação do tolueno com o metanol utilizando como catalisador o K-ETS-10.

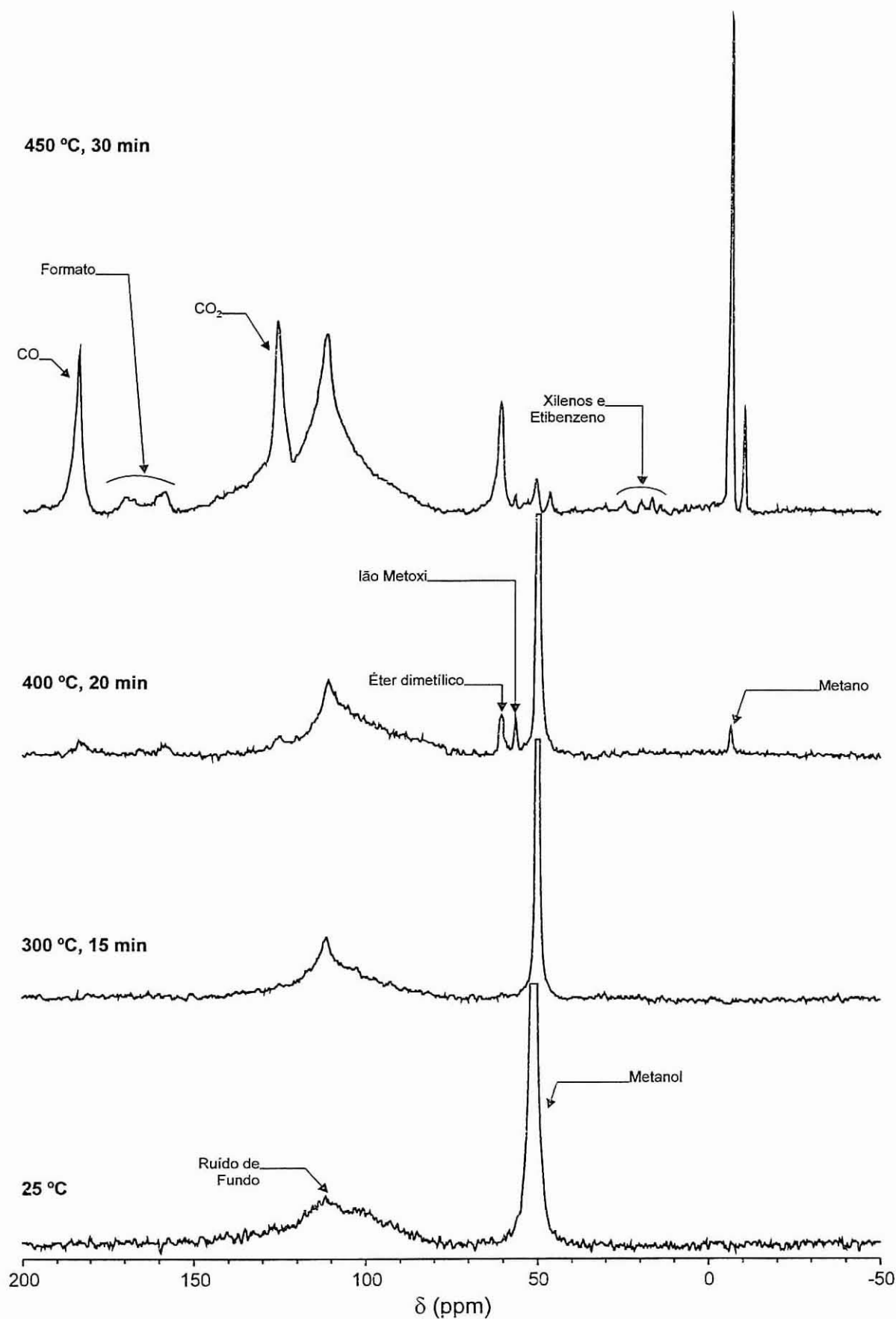


Figura VI.6: Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para o estudo *in situ* da alquilação do tolueno com o metanol utilizando como catalisador o Cs-ETS-10.

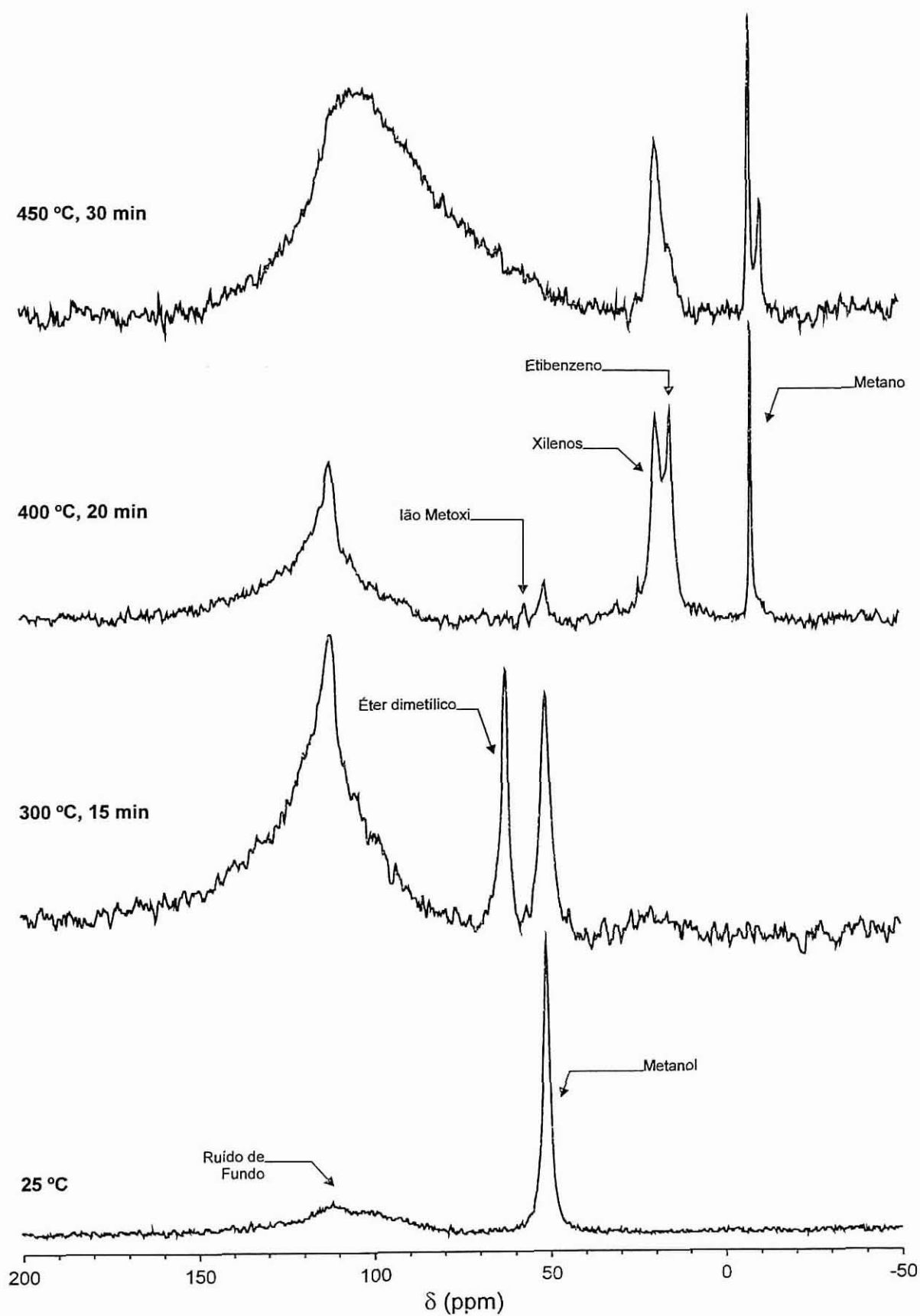


Figura VI.7: Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para o estudo *in situ* da alquilação do tolueno com o metanol utilizando como catalisador o Ca-ETS-10.

3. Craqueamento do n-heptano

Um dos métodos a que frequentemente se recorre para obter informações sobre a acidez em peneiros moleculares é o uso de reacções modelo [5]. O craqueamento de parafinas, nomeadamente o craqueamento de n-heptano, é uma das reacções normalmente usadas para este efeito [37]. Para além disso, estas reacções são das mais importantes a nível da indústria petrolífera para a obtenção de gasolinas com um teor em octanas mais elevado [2].

As experiências do craqueamento do n-heptano foram efectuadas num reactor de aço inox de leito fixo utilizando como catalisador o H-ETS-10 (ETS-10 permutado com H⁺).

O catalisador (0.1 g) foi activado a 450 °C numa atmosfera de argon durante 4 horas. As reacções foram realizadas à pressão atmosférica. O argon foi utilizado como gás de arraste, com uma razão argon/reagentes de $\approx 6:1$. Os reagentes foram alimentados através de uma bomba seringa e os tempos de contacto foram controlados através da alteração do caudal volumétrico dos reagentes. O tempo de contacto utilizado (definido como a razão entre a massa de catalisador e o caudal de reagentes) foi de 116 g mol⁻¹ hora e um TOS ("Time On Stream") de 20 minutos.

Os produtos foram analisados *in situ* por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo VARIAN 3600 com uma coluna DB1 de 60 m, de diâmetro interno de 0.32 mm e espessura do filme de 1 μ m. Os resultados destas experiências são apresentados na Tabela VI.1, onde também são apresentados, como termo de comparação, os resultados obtidos com o zeólito USY.

Pelos resultados da Tabela VI.1 verifica-se que o H-ETS-10 possui uma actividade catalítica muito fraca para as reacções de craqueamento, conversão de cerca de 5 % p/p para o craqueamento do n-heptano. Estes resultados confirmam que o ETS-10 possui somente locais de fraca acidez.

Tabela VI.1: Distribuição (% p/p) dos produtos de reacção de craqueamento do n-heptano a 450 °C

	H-ETS-10	USY
Conversão (% p/p)	5	52
C1		0.2
C2	0.1	1.1
C3	2.2	22.2
i-C4	1.9	17.8
n-C4	0.4	6.1
neo-C5	0.3	0.7
n-C5		1.8
i-C5		0.5
C6's		0.4
Benzeno		0.1
Tolueno	0.1	0.6
Xilenos		0.5

4. Desidratação de álcoois

A partir da imposição de regras mais estritas para a poluição automóvel, durante a década de oitenta, e consequentes restrições ao uso de chumbo como aditivo para as gasolinas, a produção de MTBE ("Methyl *t*-Butyl Ether"), que é um aditivo mais "limpo" utilizado (tal como o chumbo) para melhorar o índice de octanas das gasolinas, aumentou de uma forma exponencial. Como um dos reagentes utilizados para a sua síntese é o isobuteno, a produção deste a partir da desidratação do álcool *t*-butilico (*t*-butanol) pode ser considerada uma via interessante do ponto de vista industrial. Devido a este facto utilizou-se o *t*-butanol para estudar as propriedades catalíticas do ETS-10 na desidratação de álcoois.

O método convencional para a produção de isobuteno a partir do *t*-butanol é a desidratação deste último usando um catalisador de sílica-alumina a cerca de 370 °C. No entanto, a sílica-alumina apresenta alguns pontos negativos tais como o seu tempo de vida curto como catalisador e sua baixa selectividade.

A acidez do catalisador desempenha um papel a dois níveis nesta reacção: por um lado é essencial para que o processo de desidratação ocorra e se forme isobuteno; por outro, este pode sofrer reacções secundárias, tais como oligomerização, isomerização e craqueamento, as quais podem limitar de uma forma dramática o seu rendimento final. Logo, esta reacção necessita de um catalisador com alguma acidez que permitia o processo de desidratação, mas acidez relativamente baixa para impedir a reacção do isobuteno depois deste se formar.

As experiências da desidratação do *t*-butanol a isobuteno foram efectuadas num reactor de aço inox de leito fixo utilizando como catalisador o ETS-10 tal como sintetizado e uma sílica-alumina (12% Al₂O₃) comercial.

O catalisador (0.2 g) foi activado a 450 °C numa atmosfera de argon durante 5 horas. As reacções foram realizadas à pressão atmosférica e à temperatura de 300 °C. O argon foi utilizado como gás de arraste, com uma razão argon/*t*-butanol

de $\approx 10:1$. O reagente foi alimentado através de uma bomba seringa e o seu tempo de contacto foi controlado através da alteração do caudal volumétrico. O tempo de contacto utilizado (definido como a razão entre a massa de catalisador e o caudal de reagentes) foi de $37 \text{ g mol}^{-1} \text{ hora}$ e um TOS ("Time On Stream") de 1 hora.

Os produtos foram analisados *in situ* por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo VARIAN 3600 com uma coluna DB1 de 60 m, de diâmetro interno de 0.32 mm e espessura do filme de $1 \mu\text{m}$. Os resultados destas experiências são apresentados na Tabela VI.1. Nessa tabelas também são apresentados como termo de comparação os resultados obtidos com o catalisador de sílica-alumina.

Tabela VI.2: Distribuição (% p/p) dos produtos de reacção da desidratação do *t*-butanol a isobuteno a 300°C

	ETS-10	sílica-alumina
Conversão (% p/p)	≈ 100	98.3
C3	0.1	1.4
isobuteno	99	83
isobutano	0.1	1.7
n-C4's	0.3	2.6
C5-C9	0.5	9.6

Pelos resultados da Tabela VI.2 verifica-se que o ETS-10 possui uma actividade catalítica muito elevada para este tipo de reacções, associada uma selectividade extremamente elevada em comparação com os resultados da sílica-alumina.

Estes ensaios foram também efectuados às temperaturas de 100°C e 200°C , tendo-se verificado que a conversão à temperatura de 100°C foi inferior a 10% e a 200°C superior a 95%.

Outro ensaio que se efectuou foi o de aumentar o TOS até às 10 horas, (temperatura de 300°C e tempo de contacto de $37 \text{ g mol}^{-1} \text{ hora}$), tendo-se

verificado que o ETS-10 mantinha praticamente intactas as suas propriedades, tanto a nível de actividade como de selectividade.

Estes resultados excelentes, conjuntamente com resultados semelhantes para o ETAS-10, levaram-nos a efectuar uma patente sobre a desidratação de álcoois utilizando como catalisadores titanossilicatos microporosos [38], como é o caso do ETS-10.

5. Conclusões

Os três tipos de ensaios catalíticos apresentados neste capítulo, alquilação do tolueno com metanol, craqueamento do *n*-heptano e desidratação de álcoois, mostram que o ETS-10 não possui centros de elevada acidez. Por um lado, este resultado faz com que a utilização do ETS-10 como catalisador heterogéneo em reacções catalisadas por ácidos fortes (por exemplo: o craqueamento de alcanos) seja desaconselhável, como se verificou no caso do craqueamento do *n*-heptano em que só se obteve um rendimento de 5% a uma temperatura de 450°C. Por outro lado, o ETS-10 parece ser um catalisador heterogéneo promissor para as reacções catalisadas por ácidos fracos (como a desidratação de álcoois) pois os resultados obtidos para a desidratação do *t*-butanol foram excelentes, quer a nível de conversão do ($\approx 100\%$ a 300 °C) quer a nível de selectividade na obtenção do respectivo alceno ($\approx 99\%$), neste caso o isobuteno.

Do estudo *in situ* por espectroscopia de RMN de ^{13}C da alquilação do tolueno com metanol a várias temperaturas (300, 400 e 450 °C) verificou-se que a basicidade do ETS-10 tal como sintetizado era fraca e que podia ser alterada através de permuta iónica com catiões de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Os catiões permutados foram o K^+ , o C^+ e o Ca^{2+} . Os melhores resultados foram obtidos quando se permutou o ETS-10 com catiões cálcio (Ca-ETS-10), sendo este praticamente o único que mostrou alguma actividade para esta reacção, com produção de etilbenzeno e xilenos.

6. Bibliografia

- [1] D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1984).
- [2] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, "Catálise Heterogénea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
- [3] M. E. Davis, *Acc. Chem Res.*, **26**, 111 (1993).
- [4] Paul. B. Venuto, *Microporous Materials*, **2**, 297 (1994).
- [5] A. Corma, *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995).
- [6] A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5774 (1994).
- [7] H. Hattori, *Chem. Rev.*, **95**, 537 (1995).
- [8] J. C. Kim, H. X. Li, C Chen, M. E. Davis, *Microporous Materials*, **2**, 413 (1994).
- [9] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *U.S. Patent*, 4.410.501 (1983).
- [10] C. B. Khouw, C. B. Dartt & M. E. Davis, *Journal of Catalysis*, **149**, 195 (1994).
- [11] A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker & P. Ratnasamy, *Microporous Materials*, **2**, 451 (1994).
- [12] P. Kumar, R. Kumar & B. Pandey, *Synlett*, 289 (1995).
- [13] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 413 (1987).
- [14] J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **58**, L1 (1990).
- [15] M. Camblor, A. Corma, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8**, 589 (1992).
- [16] T. Blasco, M. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11806 (1993).
- [17] A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 236 (1995).
- [18] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*, **331**, 698 (1988).
- [19] M. E. Davies, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha & J. M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3919 (1989).
- [20] R. F. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 395 (1991).
- [21] J. A. Martens, H. Geerts, L. Leplat, G. Vanbutsele, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Catal. Lett.*, **12**, 367 (1992).

- [22] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [23] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 147 (1994).
- [24] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
- [25] A. Cheetam & P. Day, "Solid State Chemistry Compounds", 271, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [26] T. A. Carpenter, J. Klinowski, D. T. B. Tennakoon, C. J. Smith, D. C. Edwards, *J. Magn. Reson.*, **68**, 561 (1986).
- [27] M. W. Anderson, J. Klinowski, *Nature*, **339**, 200 (1989).
- [28] M. W. Anderson, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 10 (1990).
- [29] D. E. Bryant, W. L. Kranich, *J. Catal.*, **8**, 8 (1967).
- [30] Y. N. Sidorenko, P. N. Galich, V. S. Gutrya, V. G. Il'in, I. E. Neimark, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **173**, 132 (1967).
- [31] T. Yashima, K. Sato, T. Ayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).
- [32] W. Holderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 226 (1988).
- [33] M. D. Sefcik, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2164 (1979).
- [34] D. Barthomeuf, A. Mallmann, *Innovation in Zeolites Materials Science*, P. J. Grover, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff editors, Elsevier, Amsterdam, 365 (1994).
- [35] N. Giordano, L. Pino, S. Cavallaro, P. Vitarelly, B. S. Rao, *Zeolites*, **7**, 131 (1987).
- [36] H. Itoh, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.*, **64**, 284 (1980).
- [37] G. Bourdillon, C. Guegen, M. Guisnet, *Appl. Catal.*, **61**, 123 (1990).
- [38] M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha, "Dehydration of Alcohols", *UK Patent application* N° 9.619.336 (1996).

Conclusões Finais

Conclusões finais

Os zeólitos e os materiais zeolíticos tradicionais, tais como os aluminofosfatos e materiais derivados, porosos, contêm átomos tetracoordenados (Si, Al, P) na rede. Desenvolve-se, presentemente, muita investigação com o objectivo de preparar materiais microporosos que conttenham átomos penta e hexacoordenados, e que possam ter novas estruturas e exibir novas propriedades físico-químicas. Neste contexto, os átomos de metais de transição assumem um interesse particular, uma vez que os sólidos resultantes poderão encontrar aplicações, nomeadamente, como catalisadores heterogéneos redox. Os titanossilicatos microporosos contêm, em geral, Ti(IV) hexacoordenado e Si(IV) tetracoordenado, exibindo estruturas tridimensionais novas.

O ETS-10 é, até à data, o mais importante titanossilicato microporoso (contendo quantidades estequiométricas de titânio) conhecido, uma vez que possui um grande potencial para ser utilizado como agente desidratante, permutador iónico ou catalisador em processos de baixa acidez. A síntese de ETS-10 com elevada cristalinidade e pureza é extremamente importante, uma vez que estes são requisitos essenciais quando se procura resolver a estrutura cristalina de um material microcristalino. A primeira tarefa realizada no âmbito desta dissertação foi, precisamente, a optimização das variáveis de síntese no sentido de se obter, por via hidrotérmica, ETS-10 de elevada qualidade, no mais curto intervalo de tempo possível e partindo de reagentes pouco dispendiosos. Em particular, mostrou-se que é possível preparar este material partindo de várias fontes de titânio, nomeadamente o óxido de titânio (IV) na forma anatase. Quando se utiliza esta via sintética a temperatura mais favorável é *ca.* 230 °C, o pH da mistura reaccional inicial é de *ca.* 10.4, as razões molares Si/Ti, água/Si e K/(K+Na) são de, respectivamente, *ca.* 5.6, *ca.* 20 e *ca.* 0.2. O produto cristaliza ao fim de *ca.* 24 horas. Através da utilização de diferentes fontes de titânio e manipulando habilmente as condições de síntese, é possível obter ETS-10 com cristais de dimensões, muito variáveis, entre *ca.* 0.6 e 25 μm .

O conhecimento da estrutura cristalina de um sólido microporoso é vital para a compreensão do seu potencial como catalisador heterogéneo, permutador iónico, ou agente desidratante. Assim, após o estudo da síntese do ETS-10 procurou-se resolver a sua estrutura. Contudo, esta tarefa revelou-se particularmente difícil uma vez que este material se apresenta sob a forma de um pó microcristalino. Por outro lado, a sua estrutura apresenta um considerável grau de desordem o que se traduz num alargamento de certas linhas do difractograma de raios-X de pós. Apenas a utilização combinada de um conjunto de técnicas avançadas permitiu determinar a estrutura do ETS-10, nomeadamente: microscopia electrónica de alta resolução, difracção de raios-X de pós e de electrões, ressonância magnética nuclear do estado sólido e "distance least squares analysis". O ETS-10 possui uma rede que consiste em colunas de TiO_2 , correndo em duas direcções ortogonais, rodeadas por tetraedros SiO_4 . A estrutura porosa contém anéis de 12, 7, 5 e 3 lados e encerra um sistema tridimensional de canais de poros largos cujas dimensões mínimas (ca. $5 \times 8 \text{ \AA}$) são determinadas pelas janelas dos anéis de 12 lados. A desordem estrutural deriva de defeitos, que ocorrem em planos paralelos à direcção dos canais de 12 lados, sendo possível descrever a estrutura em termos do intercrescimento de dois polimorfos ordenados, com simetrias trigonal e monoclinica. Uma vez que o ETS-10 contém octaedros TiO_6 e tetraedros SiO_4 que partilham os vértices, cada átomo de titânio da rede tem associado uma carga -2. Esta é compensada por catiões extra rede (normalmente Na^+ e K^+) em quatro sítios cristalograficamente não equivalentes.

O interesse académico e industrial suscitado pelo ETS-10 motivou a investigação orientada no sentido de se prepararem outros novos titanossilicatos microporosos. O estudo intensivo e sistemático dos sistemas de síntese permitiu obter quatro titanossilicatos, denominados materiais AM-n. Dois destes sólidos, o AM-1 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o AM-4 ($\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})[\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$), exibem estruturas lamelares, bidimensionais, não podendo ser considerados materiais zeolíticos. O AM-1 contém titânio pentacoordenado, o que não é comum entre os óxidos deste elemento. A estrutura do AM-4 foi particularmente difícil de resolver tendo sido necessário recorrer a métodos *ab initio*. Os outros dois titanossilicatos estudados, o AM-2 ($\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o AM-3 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são análogos sintéticos dos minerais, muito raros, *umbite* e *penkvilksite*, respectivamente.

Uma vez sintetizados e caracterizados estruturalmente os novos titanossilicatos procurou-se estudar a sua estabilidade térmica e o seu potencial catalítico. Este último foi avaliado por duas vias. Por um lado, estudou-se *in situ* por RMN de ^{13}C a alquilação do tolueno com o metanol. Por outro lado, investigaram-se *in situ* por cromatografia em fase gasosa o craqueamento do *n*-heptano e a desidratação do *t*-butanol. Este trabalho permitiu concluir que o ETS-10 não possui centros de acidez elevada. Contudo, a baixa acidez deste material torna-o um excelente catalisador para a desidratação de álcoois. Com efeito, os resultados obtidos na desidratação do *t*-butanol a isobuteno foram muito interessantes, quer ao nível da conversão (ca. 100% a 300 °C), quer ao nível da selectividade (ca. 99%).

Ao encerrar esta dissertação parece pertinente referir a necessidade de continuar a investigação em titanossilicatos microporosos. Com efeito, algumas áreas terão sido pouco estudadas ou não terão, mesmo, sido abordadas. Em particular o trabalho de natureza mais aplicada, como a investigação em detalhe das propriedades de adsorção e a actividade catalítica dos novos titanossilicatos, carece de desenvolvimento aprofundado. Por outro lado, ao nível da síntese julgamos que muito poderá, ainda, ser feito, quer através da procura de novas estruturas, quer através da introdução de heteroátomos nas redes cristalinas. Esta última vertente começou já a ser investigada no nosso grupo em Aveiro, tendo sido lograda a substituição isomórfica de Si por Al e Ga, e Ti por V no ETS-10, por exemplo. Trabalho preliminar sugere a possibilidade de se sintetizarem zirconossilicatos microporosos, alguns dos quais isomorfos de titanossilicatos já conhecidos. Na realidade, começa a tornar-se aparente a possibilidade excitante de se prepararem materiais microporosos a partir de um grande número de elementos da tabela periódica. Esta é, provavelmente, uma das áreas de investigação onde, nos próximos anos, se irá assistir a um enorme desenvolvimento.